

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIANE HAWERROTH

**PÓ DE ROCHA GRANÍTICA NA REMOÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTE E
APLICAÇÃO EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND**

PONTA GROSSA

2023

MARIANE HAWERROTH

**PÓ DE ROCHA GRANÍTICA NA REMOÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTE E
APLICAÇÃO EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND**

**Granitic rock powder in the removal of dye in effluent and application in portland
cement matrix**

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

Orientadora: Dr.^a Juliana Martins Teixeira de
Abreu Pietrobelli.

Coorientador: Dr. Eduardo Pereira.

PONTA GROSSA

2023



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

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



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa



MARIANE HAWERROTH

PÓ DE ROCHA GRANÍTICA NA REMOÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTE E APLICAÇÃO EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND

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

Data de aprovação: 28 de Fevereiro de 2023

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

Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Maria Carolina Sergi Gomes, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/02/2023.

Dedico este trabalho a Deus e a minha família por
todo amor e apoio nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar e dar forças em todos os momentos da minha vida.

Agradeço aos meus pais, José e Laurita Hawerth, por todo amor, apoio, dedicação, paciência e por todas as palavras de incentivo. Obrigada por sempre acreditarem em mim, sem vocês nada seria possível!

Aos meus irmãos Fernando e André por todo carinho e apoio.

Ao meu namorado, Willian, pelo companheirismo, paciência, amor e por sempre me incentivar a realizar meus sonhos.

À minha querida orientadora professora Dr^a. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli, por todas as oportunidades, ensinamentos e pela confiança em mim depositada durante todos esses anos. Agradeço por todos os conselhos e pelo exemplo de profissional e pessoa, serei sempre grata!

Ao meu coorientador Eduardo Pereira, por sua generosidade em compartilhar seus conhecimentos, disponibilidade e por todo auxílio no desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus colegas de laboratório, Luíza Lascosk, Ana Maria Paulovski Pedroso e Lucas Hirata por toda a ajuda, por compartilharem os desafios em tempos de pandemia e por tornarem esta jornada mais alegre.

À Lariana Negrão Beraldo de Almeida pelo auxílio principalmente no início da pesquisa e por compartilhar seus conhecimentos.

À Paula de Freitas por auxiliar no entendimento do processo industrial e por prontamente coletar os efluentes utilizados na pesquisa.

Aos professores e técnicos da UTFPR e UEPG, em especial aos professores doutores Ciro Zimmermann, Marcos Bechlin, Giane Gonçalves e Sandra Mara Kaminski Tramontin e aos técnicos Luciano Tozetto, Simone Sabino e Cícero Guerellus, que me auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa por meio de seus conhecimentos e disponibilidade, muito obrigada!

À UTFPR e a UEPG por concederem as instalações e os materiais necessários para a realização da pesquisa; também agradeço ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C2MMa), ao Departamento Acadêmico de Físico (DAFIS), ao Laboratório de Ensaio Destrutivos e Não Destrutivos (LabENS) da UTFPR, campus Ponta Grossa; ao C-LABMU - Complexo Multiusuário da UEPG e ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa (Lamap) da UTFPR, campus Apucarana.

À empresa de polpa moldada que concedeu o corante Basazol *Yellow 5G* e o efluente industrial.

À pedreira que gentilmente fez a doação do pó de rocha granítica para o estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UTFPR, campus Ponta Grossa por todo apoio.

Aos membros da banca avaliadora, Prof.^a Dr.^a Leila Denise Fiorentin Ferrari e Prof.^a Dr.^a Maria Carolina Sérgi Gomes por gentilmente aceitarem o convite.

À todos que contribuíram de alguma forma para a conclusão desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro, código de financiamento 001 (40006018177P2).

“A persistência é o caminho do êxito”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

Este estudo teve como intuito avaliar o desempenho do pó de rocha granítica (PRG) na remoção do corante Basazol *Yellow* 5G por meio de ensaios experimentais com posterior estudo da reatividade do pó de rocha granítica pós adsorção (PRGA) em matriz de cimento Portland. Para isto, o PRG foi caracterizado por meio da análise da área superficial (BET) e do ponto de carga zero (pH_{pcz}). Também foram realizadas análises de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o material adsorvente antes e após a adsorção. Os ensaios de adsorção em efluente sintético foram conduzidos em batelada, nos quais foram avaliadas as condições operacionais de granulometria, temperatura e pH, além da análise dos parâmetros cinéticos, de equilíbrio, termodinâmicos e capacidade de dessorção. Considerando as condições operacionais definidas para o efluente sintético, o efluente industrial estudado foi submetido aos tratamentos terciários, de adsorção, eletrocoagulação e aos processos em série para avaliação da remoção de cor, DBO e DQO. Em relação ao estudo em matriz de cimento Portland, o PRGA foi caracterizado por análise de massa específica, teor de umidade, perda ao fogo e fluorescência de raio X (FRX). Para verificar a pozolanicidade do material, foram realizados ensaios de difratometria de raio X (DRX), Chapelle modificado, índice de atividade pozolânica com cal (IAP) e índice de desempenho com cimento (ID). Para o estudo com pasta de cimento, foram realizados ensaios de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, massa específica, índice de vazios e absorção de água por imersão. As condições de operação foram definidas em pH 7, 25 °C e granulometria passante de 200 mesh. O teste cinético indicou um tempo de equilíbrio de 240, 105, 60 e 40 minutos para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50°C, respectivamente. O modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e a energia de ativação ($71,35 \text{ kJ mol}^{-1}$) evidenciou a ocorrência de quimiossorção. Os dados de equilíbrio foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir, indicando que a adsorção ocorre provavelmente em monocamada. O processo foi avaliado como espontâneo, endotérmico e com diminuição da desordem na interface sólido/líquido, além de apresentar baixa taxa de dessorção do corante. O teste em efluente industrial apontou um melhor desempenho de remoção de cor (72,95%), DBO (65,16%) e DQO (20,71%) para o processo em série. A análise de FRX mostrou que o PRG e PRGA são majoritariamente compostos por óxido de silício e óxido de alumínio. Já a análise de FRX indicou a ausência de halo amorfo nas amostras e presença de SiO_2 , albita e microclina. Quanto à reatividade, o PRG e o PRGA não atenderam os requisitos mínimos no ensaio de Chapelle modificado e de resistência nos ensaios de IAP e ID para classificá-los como materiais pozolânicos. No estudo do efeito filler com as pastas de cimento, houve resultado favorável para substituição parcial do cimento em argamassas utilizando ambos os materiais, com melhor desempenho com a substituição de 10%. Com base no contexto da economia circular, o pó de rocha granítica demonstrou potencial para uso no tratamento de efluente com o corante Basazol *Yellow* 5G e posterior uso como filler em matriz de cimento Portland.

Palavras-chave: pó de pedra; Basazol *Yellow* 5G; adsorção; economia circular; efluente industrial; argamassa.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the performance of granitic rock powder (PRG) in the removal of Basazol *Yellow* 5G dye through experimental tests with subsequent study of the post-adsorption granitic rock powder (PRGA) reactivity in Portland cement matrix. For this, the PRG was characterized by analyzing the surface area (BET) and the point of zero charge (pH_{pzc}). Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes were also carried out with the adsorbent material before and after adsorption. The adsorption tests in synthetic effluent were conducted in batches, in which the operational conditions of granulometry, temperature and pH were evaluated, in addition to the analysis of kinetic, equilibrium, thermodynamic parameters and desorption capacity. Considering the operational conditions defined for the synthetic effluent, the industrial effluent studied was submitted to tertiary treatments, adsorption, electrocoagulation and series processes to evaluate the removal of color, BOD and COD. Regarding the Portland cement matrix study, the PRGA was characterized by analysis of specific mass, moisture content, loss on ignition and X-ray fluorescence (FRX). To verify the pozzolanicity of the material, X-ray diffraction tests (DRX), modified Chapelle, pozzolanic activity index with lime (IAP) and performance index with cement (ID) were carried out. For the study with cement paste, tests were carried out on compressive strength, tensile strength by diametral compression, specific mass, voids index and water absorption by immersion. The operating conditions were defined as pH 7, 25 °C and 200 mesh passing granulometry. The kinetic test indicated an equilibrium time of 240, 105, 60 and 40 minutes for temperatures of 25, 30, 40 and 50°C, respectively. The pseudo-second order model was the one that best fitted the experimental data and the activation energy (71.35 kJ mol⁻¹) showed the occurrence of chemisorption. Equilibrium data were best described by the Langmuir model, indicating that adsorption probably occurs in a monolayer. The process was evaluated as spontaneous, endothermic and with a decrease in disorder at the solid/liquid interface, in addition to presenting a low rate of dye desorption. The test in industrial effluent showed a better performance of color removal (72.95%), BOD (65.16%) and COD (20.71%) for the serial process. FRX analysis showed that PRG and PRGA are mostly composed of silicon oxide and aluminum oxide. The FRX analysis indicated the absence of amorphous halo in the samples and the presence of SiO₂, albite and microcline. As for reactivity, PRG and PRGA did not meet the minimum requirements in the modified Chapelle test and resistance in the IAP and ID tests to classify them as pozzolanic materials. In the study of the filler effect with cement pastes, there was a favorable result for partial replacement of cement in mortars using both materials, with better performance with a 10% replacement. Based on the context of the circular economy, granitic rock powder showed potential for use in the treatment of effluent with the dye Basazol *Yellow* 5G and subsequent use as a filler in Portland cement matrix.

Keywords: stone dust; Basazol *Yellow* 5G; adsorption; circular economy; industrial effluent; mortar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Economia circular	27
Figura 2 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.....	28
Figura 3- Matérias-primas de embalagens	32
Figura 4 - Embalagem de Polpa Moldada.....	33
Figura 5 - Pilhas de pó de rocha granítica estocados em pedreira	40
Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção	42
Figura 7 - Tipos de isotermas de adsorção	46
Figura 8 - Tipos de Isotermas comuns de adsorção e dessorção de N ₂	47
Figura 9 – Esquema do contexto do estudo	57
Figura 10 - Agitador eletromagnético com peneiras granulométricas	58
Figura 11 - Material adsorvente antes e após o processo de adsorção.....	59
Figura 12 - Esquema dos experimentos realizados em efluente industrial	65
Figura 13 - Esquema do sistema de eletrocoagulação utilizado	68
Figura 14 - Prensa Elétrica Digital	73
Figura 15 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ para o pó de rocha granítica.....	78
Figura 16 - Espectro FTIR do pó de rocha granítica (a) antes e (b) após a adsorção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i>	79
Figura 17- MEV do pó de rocha granítica (a) antes e (b) após a adsorção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i>	81
Figura 18 - EDS do pó de rocha granítica antes da adsorção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i>	82
Figura 19 - EDS do pó de rocha granítica pós adsorção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i>	82
Figura 20 - Ponto de carga zero para o pó de rocha granítica.....	84
Figura 21 - Curva de calibração do corante Basazol <i>Yellow 5G</i> (419 nm)	85
Figura 22 - Influência do pH na banda de absorção	86
Figura 23 - Influência da granulometria na remoção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i> adsorvido pelo pó de rocha granítica	87
Figura 24 – Influência da temperatura na remoção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i> adsorvido pelo pó de rocha granítica	88

Figura 25 - Influência do pH na remoção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i> adsorvido pelo pó de rocha granítica.....	89
Figura 26 - Remoção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i> em 25°C, 30°C, 40°C e 50°C pelo PRG.....	90
Figura 27 – Ajuste linear do modelo de pseudoprimeira ordem para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C.....	91
Figura 28 – Ajuste linear do modelo de pseudossegunda ordem para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C.....	92
Figura 29 - Ajuste linear para obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius.....	95
Figura 30 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i> pelo pó de rocha.....	96
Figura 31 - Quantidade de corante Basazol <i>Yellow 5G</i> dessorvido.	100
Figura 32 - percentual de dessorção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i>.....	100
Figura 33 - Comparativo efluente bruto e efluente pós adsorção	103
Figura 34 - Sistema de eletrocoagulação para efluente industrial	104
Figura 35 - Processo de eletrocoagulação.....	105
Figura 36 - Comparativo efluente bruto e efluente pós eletrocoagulação	106
Figura 37 - Comparativo efluente bruto e efluente pós eletrocoagulação e adsorção em série.....	106
Figura 38 - Espectros dos efluentes em estudo	107
Figura 39 - Comparativo entre o efluente bruto e os efluentes após os diferentes tipos do efluente realizado.	110
Figura 40 - Termograma do cimento CII-F-32	113
Figura 41 - Difratoograma de raio-X do cimento CII-F-32.....	113
Figura 42 - Difratoograma de raio X do pó de rocha granítica	116
Figura 43 - Difratoograma de raio X do pó de rocha pós adsorção.....	117
Figura 44 - Comparativo entre os difratogramas de raio X do pó de rocha in natura e do pó de rocha pós adsorção.....	118
Figura 45 - Índice de desempenho com cimento (ID) para o PRGA	121
Figura 46 - Moldagens corpo de prova de pasta de cimento	123
Figura 47 - Ensaio de resistência à compressão para pasta de cimento.....	124
Figura 48 - Ensaio de resistência à tração para pasta de cimento	124

Figura 49 - Resistência à tração por compressão diametral para pasta de cimento	125
Figura 50 - Resistência à compressão para pasta de cimento	126
Figura 51 - Massa específica para os corpos de prova de pasta de cimento ..	127
Figura 52 - Absorção por imersão para os corpos de prova de pasta de cimento	128
Figura 53 - Índice de vazios para os corpos de prova de pasta de cimento	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor bruto de produção de embalagens no Brasil.....	32
Tabela 2 - Limites de composição para o cimento Portland	54
Tabela 3 – Requisitos químicos e físicos para os materiais pozolânicos	56
Tabela 4 - Condições de Operação dos Testes preliminares	62
Tabela 5 - Material para IAP com cal.....	72
Tabela 6 - Material para o índice de desempenho com cimento.....	73
Tabela 7 - Influência do pH na banda de absorção.....	86
Tabela 8 - Parâmetros de adsorção para o ajuste linear dos modelos cinéticos.	93
Tabela 9 - Ajuste linear dos dados experimentais aos modelos de isoterma de equilíbrio.....	96
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Basazol <i>Yellow 5G</i> pelo PRG.....	98
Tabela 11 - Caracterização do efluente bruto	102
Tabela 12 - Comparativo entre o efluente bruto e os efluentes após os diferentes tipos do efluente realizado.	108
Tabela 13 - Comparativo de remoção de cor entre efluente sintético e industrial	111
Tabela 14 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32	112
Tabela 15 - Massa específica, teor de umidade e perda ao fogo do PRG e PRGA	114
Tabela 16 - Composição do pó de rocha granítica pelo FRX.....	115
Tabela 17 - Composição química de rochas graníticas, por outros autores ...	115
Tabela 18 Teor de hidróxido de cálcio fixado para o PRG antes e após a adsorção.....	119
Tabela 19 - Materiais para pasta de cimento.....	123

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação de corantes.....	30
Quadro 2 - Propriedades físico-químicas do corante Basazol <i>Yellow 5G</i>	31
Quadro 3 - Resumo dos resultados dos ensaios de pozolanicidade	122

LISTA DE ABREVIATURAS

α	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
A	Constante de Arrhenius
A_a	Absorção de água por imersão (%)
β	Constante de dessorção (mg g^{-1})
C	Concentração de adsorvato em solução (mg L^{-1})
C_0	Concentração inicial de adsorvato em solução (mg L^{-1})
C_{ed}	Concentração de corante dessorvido na fase líquida (mg L^{-1})
C_{eq}	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})
D	Diâmetro do corpo de prova (mm)
d_m	Diâmetro médio dos poros
Δcal	Massa específica do hidróxido de cálcio
ΔG°_{ads}	Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°_{ads}	Entalpia (kJ mol^{-1})
$\Delta \rho_{oz}$	Massa específica do material em análise
ΔS°_{ads}	Entropia ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
E_a	Energia de ativação (KJ mol^{-1})
F	Resistência a tração por compressão diametral (MPa)
F	Carga máxima obtida no ensaio (N)
F_c	Fator de correção da solução de HCl 0,1M
I_v	Índice de vazios (%)
K	Constante de velocidade de adsorção
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de velocidade de adsorção do modelo cinético pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_d	Constante de equilíbrio
k_F	Constante adimensional de Freundlich que indica a capacidade de adsorção;
k_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
L	Altura do corpo de prova (mm)
M	Massa da amostra utilizada no ensaio (g)
m_1	Massa da amostra antes da secagem (g)

m_{1pf}	Massa da amostra + massa do cadinho antes da calcinação (g)
m_2	Massa da amostra após a secagem (g)
m_{2pf}	Massa da amostra + massa do cadinho após da calcinação (g);
m_{2pz}	Massa do material pozolânico (g)
m_s	Massa de adsorvente (g)
m_{seca}	Massa seca (g)
m_{sat}	Massa saturada (g)
m_{sd}	Massa de adsorvente com corante (g)
n_F	Constante adimensional de Freundlich que indica a intensidade de adsorção
P_0	Massa do picnômetro vazio
P'_0	Massa do picnômetro vazio
P_1	Massa do picnômetro contendo a amostra
P'_1	Massa do picnômetro com água
P_2	Massa do picnômetro contendo a amostra e água
P_d	Porcentagem de dessorção
$\rho'_{\text{água}}$	Densidade da água na temperatura de trabalho (g mL^{-1})
ρ_{amostra}	Massa específica da amostra (g mL^{-1})
q_{ed}	Corante dessorvido (mg g^{-1})
q_{eq}	Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}).
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo (min^{-1});
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S_0	Área específica
T	Temperatura absoluta do meio (K);
t	Tempo (min)
U	Teor de umidade (%)
V	Volume da solução (L)
V_2	Volume de HCl 0,1M consumido no ensaio (mL)
V_3	Volume de HCl 0,1M consumido no ensaio do branco (mL)
V_{el}	Volume do eluente (L)
V_p	Volume específico
V_{pic}	Volume do picnômetro (mL)

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método de Barrett-Joyner-Halenda
BRT	Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas
C ² MMA	Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raio X
DTG	Termogravimetria
EC	Eletrocoagulação
EDS	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
IAP	Índice de atividade pozolânica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ID	Índice de desempenho
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LabENS	Laboratório de Ensaios Destrutivos e Não Destrutivos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
Nm	Nanômetro
ODS	Objetivo de Desenvolvimento Sustentável
PCZ	Ponto de Carga Zero

pH	Potencial hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
ppm	Partes por milhão
PRG	Pó de Rocha Granítica
PRGA	Pó de Rocha Granítica pós adsorção
PSTA	Laboratório de Processos de Separação e Tecnologia Ambiental
PVC	Policloreto de Vinila
Rpm	Rotações por minuto
SMWW	Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater
SURFAC	Surfactantes
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE ACRÔNIMOS

ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
C-LABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAMAP	Laboratório Multiusuário de Apoio a Pesquisa
ONU	Organização das Nações Unidas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Objetivo geral	25
1.2 Objetivos específicos	25
2 REFERENCIAL TEÓRICO	26
2.1 Economia circular	26
2.2 Objetivos de desenvolvimento sustentável	28
2.3 Corantes	29
2.3.1 Classificação dos corantes	30
2.3.2 Corante Basazol <i>Yellow 5G</i>	31
2.4 Indústria de embalagens	31
2.4.1 Embalagens de polpa moldada	33
2.5 Efluente industrial	34
2.6 Tratamento de efluente industriais	35
2.6.1 Adsorção	36
<u>2.6.1.1 Adsorventes</u>	<u>38</u>
2.6.2 Eletrocoagulação	38
2.7 Pó de rocha granítica	39
2.8 Cinética de adsorção	41
2.8.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	43
2.8.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem	44
2.8.3 Modelo Cinético de Elovich	44
2.9 Isotermas de adsorção	45
2.9.1 Isotermas de Langmuir	47
2.9.2 Isoterma de Freundlich	48
2.10 Estudo termodinâmico	49
2.11 Destinação do material adsorvente	51
2.11.1 Utilização do pó de rocha granítica <i>in natura</i> na construção civil	52
2.11.2 Argamassa	53
2.11.3 Cimento Portland	54
2.11.4 Adições Minerais	55
<u>2.11.4.1 Adições minerais pozolânicas</u>	<u>55</u>
<u>2.11.4.2 Fíler</u>	<u>56</u>
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57

3.1 Preparo do adsorvente	58
3.2 Caracterização do adsorvente	58
3.2.1 Análise da área superficial do adsorvente por fisissorção de nitrogênio	59
3.2.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	59
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	60
3.2.4 Ponto de carga zero (pH_{pcz})	60
3.3 Preparo das soluções sintéticas	60
3.3.1 Curva de calibração	61
3.3.2 Teste de influência de pH na banda de absorção do corante	61
3.4 Testes preliminares	61
3.5 Teste cinético	62
3.6 Teste de equilíbrio	63
3.7 Estudo termodinâmico	63
3.8 Teste de dessorção	63
3.9 Teste em efluente industrial	64
3.9.1 Caracterização do efluente industrial	65
<u>3.9.1.1 Remoção de cor</u>	<u>65</u>
<u>3.9.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio</u>	<u>66</u>
<u>3.9.1.3 Demanda Química de Oxigênio</u>	<u>66</u>
<u>3.9.1.4 Sólidos sedimentáveis</u>	<u>66</u>
<u>3.9.1.5 Carbono orgânico total (COT) e surfactantes (SURFAC)</u>	<u>67</u>
3.9.2 Adsorção em efluente industrial	67
3.9.3 Eletrocoagulação em efluente industrial	67
3.9.4 Eletrocoagulação em série: Eletrocoagulação e adsorção	68
3.10 Materiais e preparo do PRG e PRGA	68
3.11 Caracterização da adição	69
3.11.1 Massa específica	69
3.11.2 Umidade do material	69
3.11.3 Perda ao fogo.....	70
3.11.4 Difração de Raio X (DRX)	70
3.11.5 Fluorescência de Raio X (FRX)	71
3.11.6 Chappelle modificado	71
3.11.7 Índice de atividade pozolânica com cal	72
3.11.8 Índice de desempenho com cimento	73

3.12 Estudo das adições em pasta de cimento	74
3.12.1 Ensaio de resistência à compressão	74
3.12.2 Ensaio de resistência à tração por compressão diametral.....	75
3.12.3 Ensaio de massa específica, absorção de água por imersão e índice de vazios.....	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 Caracterização do adsorvente	77
4.1.1 Análise de área superficial	77
4.1.2 FTIR.....	78
4.1.3 MEV e EDS	80
4.1.4 Ponto de Carga Zero	83
4.2 Testes preliminares	85
4.2.1 Curva de Calibração.....	85
4.2.2 Teste de pH na Banda de Absorção.....	85
4.2.3 Teste de influência da granulometria.....	87
4.2.4 Teste de influência da temperatura	88
4.2.5 Teste da influência do pH.....	88
4.3 Teste cinético	90
4.3.1 Energia de Ativação	94
4.4 Teste de equilíbrio	95
4.5 Estudo termodinâmico	98
4.6 Teste de dessorção	99
4.7 Efluente industrial	101
4.7.1 Caracterização do Efluente Bruto.....	102
4.7.2 Tratamento do efluente industrial	103
4.7.3 Caracterização dos efluentes pós-tratamento via adsorção, eletrocoagulação e em série	107
4.8 Comparativo entre remoção de cor em efluente sintético e em efluente industrial	111
4.9 Caracterização do cimento	112
4.10 Caracterização das adições	114
4.10.1 Teste de Massa Específica, Umidade e Perda ao Fogo	114
4.10.2 Fluorescência de raio X (FRX)	115
4.10.3 Difração de raio X (DRX).....	116
4.10.4 Chapelle Modificado	119
4.10.5 Índice de atividade pozolânica com cal	120

4.10.6 Índice de desempenho com cimento	121
4.11 Ensaaios com Pasta de Cimento	122
4.11.1 Resistência à Compressão e à Tração por compressão diametral	123
4.11.2 Massa específica, absorção por imersão e índice de vazios	126
5 CONCLUSÃO	130
REFERENCIAS	133

1 INTRODUÇÃO

A diversidade e o maior incentivo ao consumo de produtos nas últimas décadas causaram aumento da produção industrial e conseqüentemente maior demanda por recursos naturais. A preocupação com geração de efluentes e resíduos derivados destes processos tornou-se recorrente visto que estes acabam retornando ao meio ambiente em algum momento. Por isso, vertentes como a da Economia Circular surgiram com o intuito de aumentar a vida útil de materiais e componentes para que sejam utilizados de forma mais eficiente e possam ser realocados no processo produtivo, substituindo assim o modelo econômico linear pelo circular (FIEP, 2019).

A indústria de embalagens de papel, em particular a de polpa moldada, utiliza considerável volume de água em sua cadeia produtiva, principalmente nas etapas de preparo da massa, em que são realizadas adições de corantes e/ou pigmentos e que também são geradas as alterações mais significativas na qualidade da água. A realização de um tratamento apropriado do efluente é muito importante para evitar a contaminação de rios e lagos, visto que estes corantes podem causar alteração da coloração da água e principalmente prejuízos ao ambiente aquático envolvido.

Uma técnica muito utilizada para tratamento de efluentes coloridos é a adsorção, a qual caracteriza-se pela utilização de materiais adsorventes que possuam elevada área superficial, seletividade e que preferencialmente possuam baixo custo (SILVA, 2019). Esta técnica é atrativa por possibilitar o uso de materiais adsorventes considerados subprodutos ou resíduos de processos industriais e por viabilizar o reuso e/ou retorno da água ao curso hídrico.

O pó de rocha granítica (PRG), também denominado como pó de pedra, provém do processo de extração de rochas para produção de agregados para construção civil. Este material pulverulento pode ser considerado um subproduto do processo da britagem e devido ao volume excedente produzido, há demanda por estudos que indiquem destinações alternativas para este material, como por exemplo, na aplicação como adsorvente para remoção de corantes (AHMED *et al.*, 2020).

Entretanto, o material adsorvente resultante deste processo de adsorção é considerado um resíduo e geralmente não é viável fazer sua regeneração para

reutilização como adsorvente (METCALF *et al.*, 2016). Por isso, a logística envolvida na destinação do material pós adsorção é muito importante para que não haja contaminação do meio ambiente. A utilização do pó de rocha granítica pós adsorção (PRGA) do corante em matriz cimentícia pode ser uma alternativa de destinação deste material visto que já existem alguns estudos com esta aplicação do pó de rocha granítica em sua forma natural, necessitando de análise sobre o atendimento das Normas Técnicas Brasileiras (NBR) (MENEZES, 2016, RIBEIRO, 2016; SANTOS *et al.*, 2019).

A utilização do pó de rocha granítica no tratamento de efluentes e em matriz de cimento Portland baseia-se diretamente no conceito de Economia Circular. A interligação de diferentes processos colabora com a diminuição da geração de resíduo resultantes da extração de rochas e da adsorção, além de reduzir a necessidade de uso de matérias-primas virgens. A responsabilidade ambiental envolvida nos processos de produção é necessária e item de valorização para as indústrias que pretendem se manter competitivas no mercado atual, contribuindo assim para o desenvolvimento mais acelerado de processos industriais mais sustentáveis.

Assim, o intuito deste projeto foi avaliar a capacidade do pó de rocha granítica em remover o corante Basazol *Yellow* 5G em solução aquosa e em efluente de indústria de polpa moldada. Além disso, analisar a utilização do material adsorvente pós adsorção como substituição parcial do cimento em matriz de cimento Portland.

1.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção do corante Basazol *Yellow* 5G pelo pó de rocha granítica por meio de ensaios experimentais e analisar a viabilidade da utilização do material pós adsorção em matriz de cimento Portland.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a morfologia e a composição química do pó de rocha granítica antes e após o processo de adsorção;
- Determinar as condições operacionais mais favoráveis à remoção (temperatura, granulometria e pH) no sistema composto pelo pó de rocha granítica e pelo corante Basazol *Yellow* 5G em solução sintética;
- Descrever a cinética de adsorção e o equilíbrio por meio de modelos matemáticos teóricos e obter os dados termodinâmicos associados ao sistema em batelada;
- Verificar a capacidade de dessorção para diferentes eluentes;
- Analisar a remoção de cor, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) em efluente de indústria de polpa moldada por meio da aplicação de adsorção, eletrocoagulação e do processo em série;
- Verificar a reatividade do pó de rocha granítica antes e após adsorção;
- Avaliar o efeito das adições do pó de rocha granítica antes e após adsorção em matriz de cimento Portland pelos ensaios de resistência a compressão, resistência a tração por compressão diametral, massa específica, índice de vazios e absorção por imersão.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

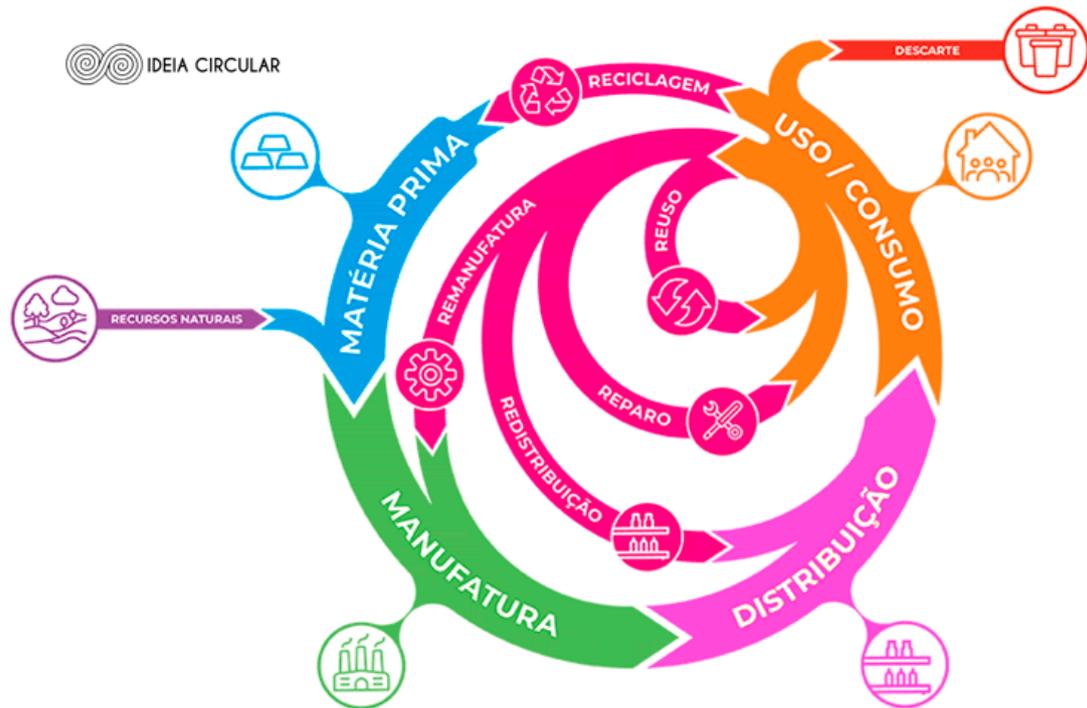
2.1 Economia circular

A Revolução Industrial nos séculos XVIII e XIX promoveu a mecanização e alteração do processo de produção industrial existente, gerando o aumento da produção em grande escala e o desenvolvimento de inúmeras tecnologias. O modelo instaurado foi pautado no modelo linear de produção, que consiste na utilização de recursos naturais, beneficiamento, consumo e descarte do resíduo. Entretanto, este modelo começou a gerar preocupações principalmente a partir da década de 70 devido ao aparecimento de indícios da escassez de recursos naturais devido ao uso desenfreado e problemas ambientais gerados por este tipo de produção (UNEP, 2011; AZEVEDO, 2015).

A crescente preocupação com questões ambientais fomenta diversos debates a respeito da disponibilidade de recursos naturais no planeta, com o intuito de tornar o desenvolvimento industrial mais sustentável, suprimindo assim as necessidades atuais sem prejudicar as gerações futuras. Para isso, surgiram algumas vertentes a fim de colaborar com este objetivo. Dentre elas, destaca-se o conceito de economia circular, o qual propõe a substituição do processo de produção linear pelo modelo circular.

A Economia Circular consiste em um ciclo de desenvolvimento contínuo que busca diminuir drasticamente o consumo e desperdício de recursos e descarte de resíduos através de práticas de redução, reciclagem e/ou reutilização, promovendo assim o máximo aproveitamento das matérias-primas, como exemplificado na Figura 1. Esse novo modelo integra o crescimento econômico a um ciclo de desenvolvimento que respeita os recursos naturais, no qual o resíduo gerado por uma indústria pode ser utilizado como matéria-prima para uma outra empresa ou para ela. Somado a isso, auxilia na diminuição de custos e perdas no processo, possibilitando criar outras fontes de rendas advindo de resíduos gerados, bem como diminuir o uso de matérias-primas virgens (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2012; CARDOSO, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2019).

Figura 1 - Economia circular



Fonte: Ideia Circular (2021).

Segundo Azevedo (2015), os princípios da economia circular são desafiadores e estão pautados em quatro tópicos, sendo eles: 1. Elaboração de negócios que tenham a capacidade de agregar valor ao produto; 2. Criação de bens de consumo com diversas utilidades; 3. Desenvolvimento de uma logística reversa que equilibre custo e qualidade e; 4. Coordenação de um sistema eficiente que envolva todas as partes internas e externas integrantes.

O primeiro e o segundo princípio fazem referência à necessidade de investir em pesquisas e inovação. Já o terceiro princípio, relacionado à logística reversa, está previsto pela Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010, a qual descreve as normativas e procedimentos a serem seguidos para coleta adequada de resíduos sólidos, reaproveitamento, seja no próprio processo produtivo ou em outro ciclo, como também a disposição final adequada ambientalmente (COSENZA *et al.*, 2020). O último princípio demonstra a fase de aperfeiçoamento do modelo econômico, visando minimizar desperdícios durante o ciclo de produção e consumo (AZEVEDO, 2015).

2.2 Objetivos de desenvolvimento sustentável

A preocupação com o meio ambiente e bem-estar social é alvo de diversas discussões nas mais diferentes esferas da sociedade. Visando o equilíbrio ambiental e social, a Organização das Nações Unidas (ONU) propôs em 2015 a Agenda 2030 aos seus países-membros. A agenda é composta por 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e 169 metas que visam o desenvolvimento sustentável. As temáticas abordadas pelos ODS contemplam ações necessárias para erradicação da pobreza, proteção do meio ambiente e garantia do bem-estar social (ONU, 2021).

Figura 2 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável



Fonte: ONU (2021).

Para que os ODS sejam implementados e o Brasil seja capaz de atingir os objetivos até 2030, é necessário que sejam realizadas análises críticas nos mais diversos cenários a fim de desenvolver estudos e estratégias de implementação eficazes. Para isso, é fundamental o entendimento do que os ODS e suas respectivas metas pretendem atingir para que sejam obtidos resultados satisfatórios.

Algumas das vertentes abordadas pelos ODS são a garantia de água potável e saneamento básico e o desenvolvimento de processos produtivos mais sustentáveis (ONU, 2021). Neste contexto, o estudo de meios de tratamento de efluentes industriais mais eficientes é uma ferramenta importante para aumentar a qualidade da água, meta vislumbrada pelo ODS 6. Este objetivo contempla a necessidade de melhoria da

qualidade da água, incluindo minimização de liberação de produtos químicos e redução de águas residuais não tratadas. Além disso, é ressaltado a meta de aumentar a eficiência do uso da água para evitar problemas de abastecimento (ONU, 2021).

Além disso, a adequação dos processos industriais para formas mais sustentáveis é fundamental para o alcance dos objetivos prescritos no escopo da Agenda 2030. O ODS 9, por exemplo, visa a otimização de processos de forma a torná-los mais sustentáveis e gerar o mínimo de impacto ambiental (ONU, 2021). Isto é possível a partir do investimento massivo em pesquisas a fim de gerar soluções a problemas preexistentes.

Também em complementação a esse objetivo, a ODS 12 visa o consumo e produção responsáveis, tendo como meta até 2030 atingir uma gestão mais sustentável dos recursos naturais, o que inclui em desenvolver melhores técnicas de manejo e reutilização de recursos (ONU, 2021). Este objetivo reforça a necessidade da implementação da economia circular, e estudos que visem a destinos alternativos para o pó de rocha granítica após a utilização como adsorvente podem auxiliar no alcance dessa meta, visto que é necessário esforços das mais diferentes áreas.

2.3 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos com capacidade de absorver a luz visível de forma seletiva (400 a 700 nm) devido à presença de cromóforos nitro, nitroso, azo e carbonila (KIMURA *et al.*, 1999). Estas substâncias têm como propriedade conferir cor quando aplicadas em um material devido à aderência em sua superfície (ABIQUIM, 2011; MARIN, 2013). A fixação da molécula do corante envolve ligações químicas (iônica e covalente) e ligações intermoleculares (ponte de hidrogênio e forças de van der Waals) (GUARATINI *et al.*, 2000; MARIN 2013).

Considerando a estrutura química dos corantes, Moraes (2010) afirma que:

Os corantes são compostos orgânicos complexos insaturados que contêm certos grupos substituintes. Apresentam um ou mais grupamentos responsáveis pela cor, chamados cromóforos, que são sistemas de elétrons deslocalizados com duplas ligações conjugadas e outros grupos, os auxocromos, que são substituintes elétron-sacadores ou elétron-doadores que causam a intensificação da cor dos grupos cromóforos devido a uma alteração da energia global do sistema de elétrons (MORAES, p.23, 2010).

O uso de corantes está ligado diretamente ao aspecto visual, valor comercial e estratégia de vendas para maior aceitação dos consumidores (VELOSO, 2012). Os corantes sintéticos são utilizados nas mais variadas áreas, podendo destacar na indústria de alimentos, indústria têxtil, farmacêutica, embalagens, entre outras.

É desejável que um corante para embalagens de papel seja resistente à luz, apresente afinidade com o material, estabilidade diante de umidade e temperatura, além de não provocar modificações nos demais parâmetros do processo (VELOSO, 2012).

2.3.1 Classificação dos corantes

A classificação dos corantes é realizada de acordo com as estruturas químicas, aplicação, origem, entre outros (SANTOS, 2007; VELOSO, 2012). Usualmente, a indústria utiliza a classificação por aplicação pela dificuldade da nomenclatura ligada a estruturas químicas, como disposto no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação de corantes

CORANTES	APLICAÇÃO
Ácidos	Alimentícia, papel, curtume, fibras naturais e sintéticas.
Azóicos	Fibras naturais e sintéticas
Básicos	Curtume, lã, fibras sintéticas, madeira e papel
Diretos	Curtume, papel, fibras naturais e artificiais
Dispersos	Fibras artificiais e sintéticas
Reativos	Curtume, papel, fibras naturais e artificiais

Fonte: Veloso (2012).

Já em relação aos corantes catiônicos (básicos), estes apresentam diversas estruturas químicas diferentes em virtude da substituição de seus anéis aromáticos (EREN *et al.*, 2007). A aproximação de íons positivos, como o cloridrato, de átomos de nitrogênio é necessária neste tipo de corante (EL QADA *et al.*, 2008; SALLEH *et al.*, 2011).

Ambientalmente, a maior problemática relacionada aos corantes é atribuída à degradação incompleta destas substâncias químicas, o que pode propiciar geração de outros compostos tóxicos ao ser humano e ao ecossistema. Por este motivo, estudos sobre métodos de degradação e remoção de corantes são necessários e de alta relevância para melhorar a qualidade do efluente tratado final (ALMEIDA *et al.*, 2014).

2.3.2 Corante Basazol *Yellow* 5G

O corante Basazol *Yellow* 5G é um corante catiônico. De acordo com a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ), o corante Basazol *Yellow* 5G é tóxico para organismos aquáticos, com baixa biodegradabilidade, o que pode gerar reações adversas ao meio ambiente a longo prazo. A principal recomendação de uso é para a indústria de papel e papel cartão (SOLENIS, 2017). As propriedades físico-químicas do corante estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2 - Propriedades físico-químicas do corante Basazol *Yellow* 5G
Propriedades Físico – Químicas

Estado físico	Líquido
Cor	Amarelo esverdeado
Carga iônica	Catiônico
Odor	Ácido acético
Ph	1,0 – 3,0
Densidade (25°C)	1,14 g/cm ³
Solubilidade	Miscível

Fonte: Adaptado de Solenis (2017).

Em relação aos métodos de tratamento e disposição, o produto deve ser descartado ou incinerado conforme descrição das legislações locais (SOLENIS, 2017). Além disso, este tipo de corante catiônico possui grupo amina em sua composição, fazendo com que a solução possua carga positiva, o que facilita a adesão do corante às fibras do papel (SOLENIS, 2022).

2.4 Indústria de embalagens

A indústria de embalagens possui expressiva participação na economia brasileira e demonstra-se em crescimento no setor industrial. Segundo a Associação Brasileira de Embalagens – ABRE (2021), o valor bruto da produção em 2021 foi de R\$ 110,9 bilhões, representando um aumento de 31,1% em relação ao ano anterior. O crescimento do setor é evidenciado pelos dados do valor bruto de produção de 2017 até 2021 apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valor bruto de produção de embalagens no Brasil

ANO	VALOR BRUTO DE PRODUÇÃO (Em bilhões de Reais)
2017	65,75
2018	71,16
2019	76,29
2020*	84,59
2021*	110,90

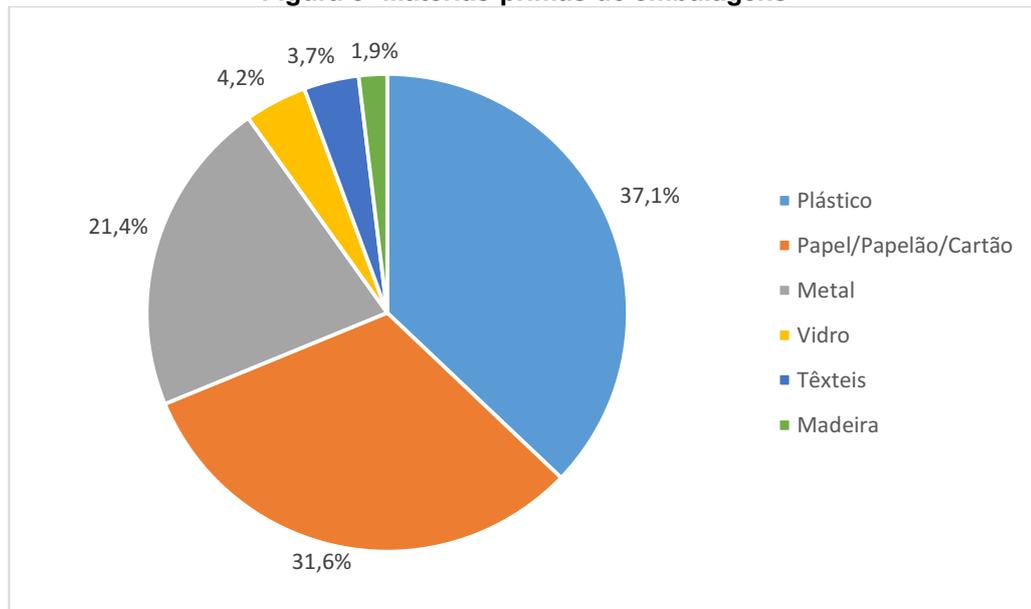
* Dados estimados de projeção FGV

Fonte: ABRE (2021) extraído do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

A indústria de embalagens destaca-se pela variedade de produtos fabricados. O maior consumidor do volume de embalagens produzida é a indústria alimentícia, seguido da indústria de bebidas, fumo, roupas, couro e calçados, fármacos, perfumaria, informáticas e eletrodomésticos (ABRE, 2021).

A variedade de materiais utilizados provém da necessidade de atender demandas específicas dos produtos a serem embalados, como por exemplo, proteção, atratividade comercial, conservação, entre outros. Os materiais mais utilizados para a confecção de embalagens são o plástico e papel/cartão/papelão. A Figura 3 apresenta a contribuição de cada tipo de material utilizado como matéria-prima do setor (ABRE, 2021).

Figura 3- Matérias-primas de embalagens



Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Embalagens - ABRE (2021).

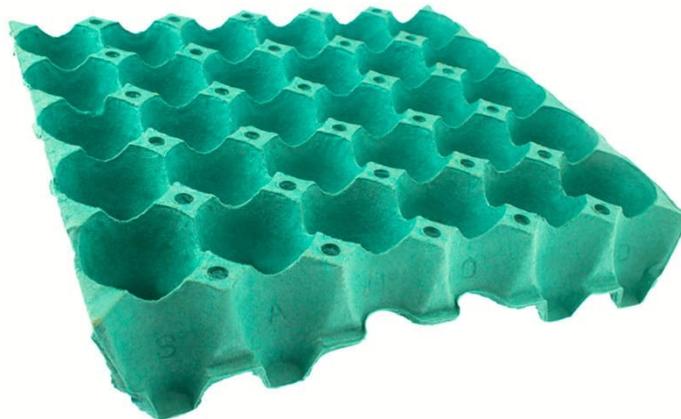
As características principais das embalagens de papel são o preço, resistência, peso e volume. Além disso, os materiais de embalagem são considerados indicadores

econômicos de desempenho do setor industrial, visto que diversos itens produzidos necessitam ser embalados (MELLO, 2002). A confecção de embalagens conta com uma diversidade de papeis com esta finalidade. Os tipos mais comuns de papeis são usados para embrulhos, embalagens leves e pesadas, papel ondulado e de polpa moldada (BRT, 2007).

2.4.1 Embalagens de polpa moldada

As embalagens de polpa moldada caracterizam-se por ser uma mistura homogênea de celulose, geralmente provenientes de aparas de jornais, revistas e papeis em geral e moldada no formato final desejado (GRACH, 2006). Estas embalagens são utilizadas recorrentemente para acondicionamento, proteção, transporte de alimentos, equipamentos eletrônicos, produtos frágeis, entre outros (GRACH, 2006; MARTINEZ, 2013), como exemplificado na Figura 4. Além disso, destacam-se por serem recicláveis e biodegradáveis, sendo considerada uma alternativa com menor impacto ambiental.

Figura 4 - Embalagem de Polpa Moldada



Fonte: SANOVO (2020).

O processo de produção das embalagens de polpa moldada pode ser dividido basicamente em dois processos, moldagem e estampagem, os quais são constituídos de diversas etapas (SÁ, 2019).

No processo de moldagem, realiza-se inicialmente a preparação da polpa, na qual são misturados a água, agentes químicos e as aparas de papel para formar a polpa com as características desejadas de cor, umidade e textura (MARTINEZ, 2013; SÁ, 2019). Em seguida, é realizada a eliminação de impurezas por meio da utilização

de peneiras vibratórias com granulometrias variadas que viabilizam a separação. A massa então é injetada nos moldes, e por meio de operações de pressão e sucção para retirada da água em excesso, ocorre a moldagem no formato desejado, seguindo assim para a etapa de secagem (MARTINEZ, 2013). Já no processo de estampagem é realizado basicamente a impressão conforme o requerido no projeto e em seguida as embalagens são empacotadas e encaminhadas para o destino final (SÁ, 2019).

Considerando o efluente produzido por este tipo de indústria, a preparação da polpa é uma das etapas em que são geradas as maiores modificações na água do processo, visto que é nesta etapa que são adicionados alguns agentes químicos, incluído o corante (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 2007). Visto que o corante não é aderido totalmente pelas fibras do papel, o efluente colorido gerado a partir destes processos demandam tratamento adequado para viabilizar seu descarte dentro das exigências ambientais ou em condições de reuso dentro na própria empresa.

2.5 Efluente industrial

Os efluentes coloridos são produzidos por diversos segmentos industriais e o volume é variável conforme o processo. O corante pode ser detectado visualmente a partir de concentrações de 1 ppm (1 mg L^{-1}), o que implica que pequenas quantidades lançadas no corpo hídrico já possuem capacidade de provocar mudança na coloração da água (GUARATINI *et al.*, 2000).

O descarte de efluentes coloridos sem o tratamento apropriado pode gerar danos ao meio ambiente do local de lançamento, além de poluição visual. O corante diminui a incidência de luz solar no meio aquático, prejudicando o desenvolvimento de microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica e sua atividade fotossintética (SILVA *et al.*, 2012). Além disso, alguns corantes possuem características carcinogênicas e apresentam em sua composição metais pesados e compostos aromáticos, aumentando os efeitos tóxicos conforme a concentração (YAGUB *et al.*, 2014; TKACZYK *et al.*, 2020).

De modo geral, os efluentes industriais possuem alta carga de sólidos suspensos, surfactantes, pH oscilante, elevada DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) e compostos orgânicos clorados (HASSEMER *et al.*, 2012).

A Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do CONAMA estabelece os padrões e condições de lançamento para águas residuárias em corpos hídricos no Brasil. Segundo a legislação vigente, para estar em condições de lançamento, o efluente deve estar com a temperatura abaixo de 40°C, com a ressalva que a temperatura da água não deve exceder 3°C no limite de zona de mistura, pH com valores entre 5 a 9 e materiais sedimentáveis não devem ultrapassar em 1 mg/L (teste de 1 hora em cone *Inmhoff*).

2.6 Tratamento de efluente industriais

Existem diversos processos físicos e químicos usualmente utilizados no tratamento de efluentes que contém corante. Estes tratamentos são realizados através de combinação de diferentes métodos, visto que geralmente um método específico não possui eficiência suficiente para atingir singularmente os padrões de qualidade exigidos (CRINI *et al.*, 2006; MARIN, 2013). A escolha do método de tratamento apropriado varia conforme algumas características do efluente, como a origem, composição, quantidade de efluente produzido e parâmetros de qualidade a serem atendidos (SANTOS *et al.*, 2006).

O processo de tratamento biológico, por exemplo, é considerado um dos mais econômicos. Esta técnica consiste em utilizar microrganismos, como bactérias, fungos e algas, para degradar ou fazer o acúmulo de substâncias ou poluentes (MARIN, 2013; KAPOOR *et al.*, 2021). Existem estudos que possuem aplicação direta para remoção de cor de efluentes coloridos através de microrganismos (RICACZESKI, 2019). Entretanto, este método possui algumas limitações devido à sensibilidade da variação diurna e pelo caráter tóxico de algumas substâncias químicas que afetam a eficiência do tratamento (MARIN, 2013).

Em relação aos métodos químicos de tratamento, pode-se mencionar a coagulação/floculação, precipitação química, oxidação química, eletroquímica, entre outros (ARAUJO *et al.*, 2006; VAZ *et al.*, 2010; FREIRE, 2018; BENDER *et al.*, 2019). A exemplo da eletrocoagulação, este método possibilita a degradação de estruturas complexas, como os corantes (PASCHOAL *et al.*, 2005) e tem como vantagens não necessitar de adição de coagulantes e geração de flocos estáveis, o que facilita o tratamento (KHANDEGAR *et al.*, 2013). Entretanto, esse método tem como

desvantagem o desgaste dos eletrodos e o consumo de energia elétrica durante o processo (JOHN *et al.*, 2016).

Os métodos físicos também são vastamente empregados para remoção de cor, destacando-se a separação por membrana seletiva, troca iônica e a adsorção (FREIRE *et al.*, 2018). A adsorção compreende a um processo em que o adsorvente entra em contato com o adsorvato, seja este em fase líquida ou gasosa, e devido a forças físicas ou ligações químicas, ocorre a fixação do poluente na superfície deste material adsorvente sólido (BORBA *et al.*, 2006). A adsorção possibilita a recuperação do poluente, além de uma técnica de fácil operação, demonstrando potencial de estudos para materiais adsorventes com baixo custo e maior eficiência de remoção (SILVA, 2019).

A adsorção e a eletrocoagulação são considerados tratamentos terciários de natureza física e química, respectivamente, os quais são responsáveis pela remoção de poluentes específicos que não foram removidos satisfatoriamente nas etapas anteriores de tratamento dos efluentes (CHERNICHARO, 2001; ALESSANDRETTI *et al.*, 2021; MAINARDIS *et al.*, 2022; BICUDO *et al.*, 2021), a exemplo do corante. A combinação dessas técnicas pode proporcionar uma melhora na qualidade do efluente tratado, bem como viabilizar o atendimento das legislações relacionadas ao descarte de efluentes.

2.6.1 Adsorção

A adsorção é processo de separação física de transferência de massa, sendo considerado um dos meios de tratamento mais efetivos para águas residuárias (PIETROBELLI, 2007). A espécie presente no fluido, seja gás ou líquido, é retida de forma seletiva pela diferença de concentração entre a superfície do material adsorvente em fase sólida e o adsorvato presente no fluido. Pelo processo de adsorção ocorrer na superfície do adsorvente, o aumento da área superficial viabiliza a maior concentração de adsorvato em sua interface e conseqüentemente, promove um melhor desempenho deste processo, razão pela qual são utilizados materiais porosos como adsorventes (BORBA *et al.*, 2006).

Em relação à natureza das forças que regem a relação entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser descrita de duas formas: fisissorção, ou adsorção física e quimissorção, ou adsorção química.

A fisissorção envolve forças intermoleculares fracas, do tipo de Van der Waals, as quais são as responsáveis pela retenção da espécie química de interesse na superfície do adsorvente. Este processo é considerado exotérmico e não ocorre somente em monocamada (DABROWSKI, 2001; PIETROBELLI, 2012). Neste tipo de interação não há formação ou quebra de ligações químicas, e conseqüentemente não há a ocorrência de alterações químicas durante a adsorção (NASCIMENTO, 2014). Por este motivo, a fisissorção é considerado um processo reversível, não alterando as características do adsorvato e do adsorvente, inclusive após diversos processos de adsorção e dessorção (HINES *et al.*, 1985; DABROWSKI, 2001).

Na quimissorção as forças intermoleculares do sistema adsorvato-adsorvente são mais fortes em comparação às envolvidas na fisissorção, sendo considerado um processo exotérmico e irreversível (SPARKS, 1995; MAGDLENA, 2010). Além disso, este tipo de interação caracteriza-se pela ocorrência de ligações químicas entre o adsorvato e a interface do adsorvente, gerando modificações químicas do adsorvato. A adsorção química ocorre em monocamada e envolve a transferência ou partilha de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a do adsorvente, gerando uma reação química (OLIVEIRA, 2012; MARIN, 2013; NASCIMENTO, 2014).

Em determinadas condições, os dois tipos de adsorção podem ocorrer de forma alternada ou simultânea. Geralmente, a adsorção física precede a formação de ligações químicas no processo de quimissorção (PIETROBELLI, 2012). Apesar de os dois processos promoverem diferentes tipos de efeitos térmicos, não há uma diferença explícita entre os dois mecanismos (HINES *et al.*, 1985).

Diversos parâmetros podem interferir na eficiência do processo de adsorção, destacando-se: pH, concentração do adsorvato, temperatura do meio reacional, pré-tratamento do material adsorvente (físico e/ou químico) e tempo de contato entre a solução e o adsorvente (SILVA *et al.*, 2014). O estudo da cinética e das isotermas de adsorção possibilitam a análise mais criteriosa e precisa dos processos que ocorrem na adsorção, possibilitando a representação da relação de equilíbrio existente entre o adsorvente e a concentração do sorvato no meio líquido (PIETROBELLI, 2012).

2.6.1.1 Adsorventes

O material adsorvente possui influência direta na eficiência da adsorção e na viabilidade do processo, e por isso deve ser selecionado de forma criteriosa. É desejável para um material adsorvente grande área superficial a fim de viabilizar maior capacidade de remoção do adsorvato, e seletividade elevada para que seja removida uma espécie específica, principalmente tratando-se de uma solução com mais componentes. Além disso, é interessante que o adsorvente possua baixa ou ausência de solubilidade, cinética de transferência de massa elevada, sem tendência de realizar reações químicas indesejáveis e baixo custo (MARIN, 2013; SILVA, 2019).

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC (1976), a classificação do tamanho de poros é feita em 3 categorias distintas: microporos (largura interna inferior a 2 nm); mesoporos (largura interna entre 2 nm e 50 nm) e; macroporos (largura interna superior a 50 nm).

A dimensão do poro do material adsorvente é ponto crítico no sistema de adsorção, visto que o tamanho do poro do adsorvente seleciona molécula de adsorvato com tamanho similar para que seja possível ocorrer a interação (SCHEUFELE, 2014). Exemplos de adsorventes recorrentemente utilizados que possuem estas características são zeólitas, carvão ativado, alumina ativa, entre outros materiais (PIETROBELLI, 2012).

Entretanto, diversos estudos têm buscado materiais alternativos que possuam uma alta eficiência de remoção e baixo custo. Para isso, são testados resíduos industriais de origem orgânica ou inorgânica, como nos estudos de Silva (2019) e de Scheufele (2015) que utilizaram bagaço de malte e cinza de caldeira na remoção de corantes reativos, respectivamente. O pó de rocha granítica, o qual é considerado um resíduo mineral com características de porosidade, distribuição de poros e permeabilidade potencialmente propícias para a adsorção.

2.6.2 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) é um método de tratamento de efluente alternativo que se caracteriza pela geração do coagulante *in situ* pela aplicação de uma corrente elétrica nos eletrodos de sacrifício, os quais têm como função fornecer íons para a

solução e assim propiciar a aglomeração dos contaminantes em flocos (MOLLAH *et al.*, 2004; CAVALCANTI, 2016).

O sistema é basicamente composto por dois eletrodos de sacrifício, um cátodo e um ânodo. Quando ocorre a aplicação de corrente, há a oxidação do ânodo e a redução do cátodo, gerando assim eletroquimicamente o agente coagulante (BRITO *et al.*, 2012). Este processo ocorre em três etapas principais sucessivas, no qual há primeiramente a formação dos coagulantes pela oxidação do eletrodo (ânodo), em seguida ocorre a desestabilização das partículas e contaminantes presentes no efluente e por fim a aglomeração dos particulados em flocos (MOLLAH *et al.*, 2004).

O coagulante é gerado pela oxidação do metal do eletrodo, o qual libera cátions no meio, promovendo a formação de hidróxidos. Além disso, ocorre a quebra de moléculas de água e a formação de microbolhas de hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo. Os hidróxidos gerados no meio viabilizam a adsorção das partículas e a aglomeração em flocos, o que promove a remoção dos poluentes por meio da aglomeração das partículas ou por atração eletrostática. Já as microbolhas de oxigênio facilitam o arraste dos aglomerados até a superfície (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Existem diversos fatores que influenciam na eficiência da eletrocoagulação, como a condutividade elétrica, pH, densidade de corrente e tempo de eletrólise. A densidade de corrente, por exemplo, influencia diretamente na quantidade de microbolhas e de coagulante gerado (RIBEIRO, 2017), enquanto o pH interfere na solubilidade dos hidróxidos metálicos (CHEN, 2004). A associação deste processo à adsorção pode ser benéfica visto que a eletrocoagulação promove a aglomeração da parte mais densa dos contaminantes, enquanto a adsorção viabiliza uma etapa de polimento ao tratamento do efluente.

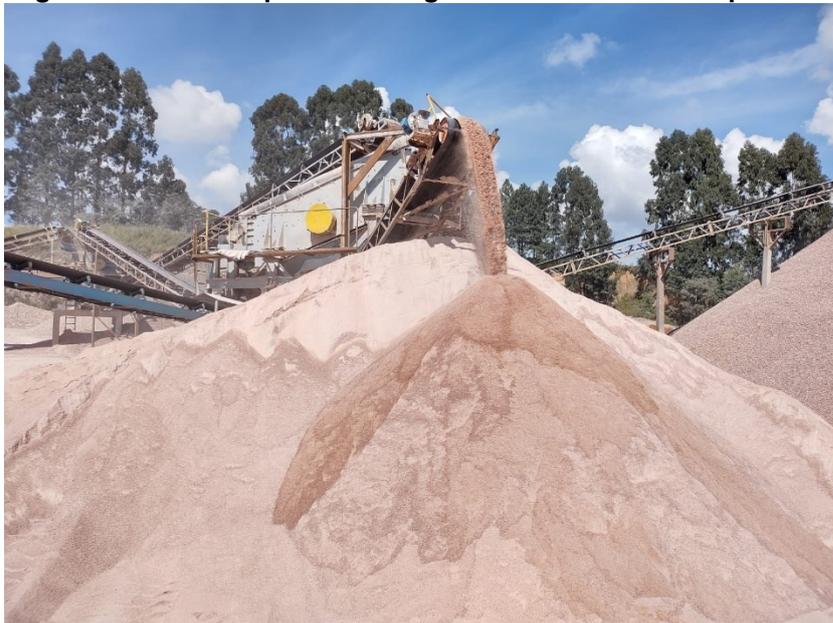
2.7 Pó de rocha granítica

A indústria mineradora é responsável pela extração e beneficiamento de rochas e afins, possuindo suma importância para a economia nacional devido à grande aplicabilidade do material proveniente destas indústrias em diversos segmentos. Entretanto, também é responsável por gerar grande quantidade de resíduos, sendo necessário aplicar o tratamento, acondicionamento e destinação correta destes resíduos para evitar geração de impactos ambientais.

Considerando a mineração a céu aberto, estima-se que o pó de rocha granítica, denominado comumente como pó de pedra, corresponde de 15 a 20% da produção total da britagem, podendo ser considerado um dos principais resíduos oriundos da extração de rochas (SÁ, 2006).

Define-se o pó de pedra, ou pó de rocha, como um agregado fino de grãos irregulares, com granulometria inferior a 0,075 mm, proveniente da extração de rochas (ANDRIOLO, 2005). Pela NBR 7211, o material fino passante da peneira com granulometria 75 µm é considerado material pulverulento (ABNT, 2022). Quando o pó de pedra é originário de rochas graníticas, geralmente possui superfície rugosa e forma cúbica, com porosidade variável entre 1,17 % a 1,64% (DUARTE, 2013; BERNARDO, 2020).

Figura 5 - Pilhas de pó de rocha granítica estocados em pedreira



Fonte: Autoria Própria (2021).

Este material geralmente é estocado a céu aberto, formando grandes pilhas, provocando modificação na paisagem e principalmente, podendo gerar danos ambientais através da poeira, assoreamento de rios e canais de drenagem (MENOSSI *et al.*, 2010).

A Lei nº 12.305, de 10 de agosto de 2010, nomeada como Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), prevê a obrigatoriedade da disposição correta do ponto de vista ambiental para os resíduos sólidos, visando a reciclagem, reutilização ou recuperação para evitar prejuízos à saúde pública e ao meio ambiente. Em casos de

impossibilidade de aproveitamento do resíduo, dispõem também de meios baseados em argumentos técnicos para a disposição dos materiais.

O processo de extração de rochas inicia-se pelo decapagem do solo para retirar a vegetação, e em seguida inicia-se a fragmentação do solo com o auxílio de explosivos a fim de fragmentar as rochas, etapa denominada como lavra. Esta operação visa diminuir a dimensão do material para que seja possível efetuar a britagem. A etapa de britagem pode ser segmentada em britagem primária, secundária e terciária, caracterizadas pelo refino dos diâmetros dos agregados ao decorrer do processo por meio de diversos equipamentos e diminuição de abertura das peneiras (FIGUEIRA *et al.*, 2010; CHAVES *et al.*, 2021). O pó de rocha é resultado do processo de detonamento, no qual é gerado material pulverulento, e da etapa de britagem, caracterizando-se como o material residual de menor granulometria.

Alguns estudos visam diferentes utilizações para o pó de rocha, visto que geralmente é considerado como um resíduo de mineração. Menossi (2004) e Santos (2019) são exemplos de estudos que avaliaram a utilização deste agregado miúdo na construção civil. Enquanto Hawerth (2020) testou o pó de rocha granítica como adsorvente para remover o corante Basazol *Yellow 5G*.

Assim, devido à grande quantidade de pó de rocha gerada, é interessante a análise de mais possibilidades de aplicação. Neste contexto, o estudo de outras utilizações para o pó de rocha granítica pode indicar destinações mais sustentáveis para este material em alinhamento com a prática de Economia Circular, visando o máximo aproveitamento do material e diminuindo os possíveis impactos gerados por este resíduo.

2.8 Cinética de adsorção

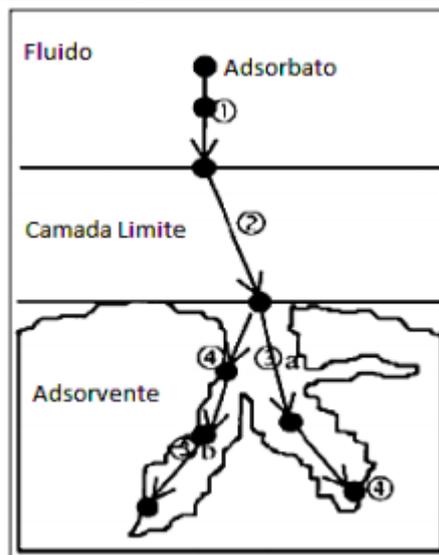
A cinética de adsorção permite determinar o tempo de equilíbrio do sistema, identificar dos parâmetros cinéticos e avaliar a interação existente entre o adsorvato e o adsorvente (SILVA, 2019). A análise do tempo de residência necessário para a adsorção ocorrer de forma completa e a velocidade em que o adsorvato é adsorvido pelo material adsorvente são importantes para o entendimento da cinética de adsorção (HONORIO, 2013).

Segundo Mckay *et al.*(1980), diferentes etapas compõem processo de adsorção, sendo eles:

- 1) Transferência do adsorvato do meio líquido para superfície externa do material adsorvente;
- 2) Movimentação da espécie química a ser adsorvida (adsorvato) através da interface e adsorção na superfície mais externa;
- 3) Difusão do adsorvato para o interior dos poros do adsorvente;
- 4) Interação das partículas completamente adsorvidas com os sítios presentes no interior do material adsorvente e na superfície do poro.

As etapas descritas anteriormente estão exemplificadas na Figura 6.

Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: VALENCIA (2007).

A velocidade com que ocorre a adsorção pode sofrer interferência de diversos fatores, como temperatura, concentração de adsorvato, pH, dipolos induzidos ou permanentes, agitação do meio reacional, tamanho e forma dos poros, solubilidade, entre outros. Além disso, destaca-se o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, visto que este parâmetro sugere o comportamento cinético do processo de adsorção em relação a um adsorvente específico quando submetido a uma determinada concentração inicial do adsorvato (NASCIMENTO, 2014).

Diversos modelos empíricos são empregados no estudo da adsorção, destacando-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem, amplamente aplicados para descrição da cinética de adsorção para corantes (VADILEVAN *et al.*, 2005; MARIN, 2013). Outros modelos cinéticos também comumente utilizados são o modelo de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula. Estes modelos possibilitam a análise do mecanismo que rege o processo de adsorção, como por exemplo o controle da difusão, a reação química e a dinâmica de transferência de massa (HONORIO, 2013).

A identificação do modelo cinético que melhor descreve o sistema de adsorção é dado por meio do ajuste dos modelos aos dados obtidos experimentalmente (SILVA, 2019). Primeiramente, é necessária a determinação da quantidade de adsorvato em fase sólida para utilização dos modelos cinéticos, dada pela Equação (1).

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m_s} \quad (1)$$

Em que:

q : quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1});

V : volume da solução (L);

C_0 : concentração inicial de adsorvato em solução aquosa (mg L^{-1});

C : concentração de adsorvato em solução (mg L^{-1});

m_s : massa de material adsorvente (g).

2.8.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira baseia-se no princípio de que a taxa de remoção da espécie química presente no fluido em relação ao tempo é diretamente proporcional à variação de concentração de saturação e a quantidade de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (LAGERGREN, 1898; VIMONSES *et al.*, 2009). Este modelo foi o primeiro a ser descrito para sistema líquido-sólido de adsorção (SILVA, 2019). A Equação (2) descreve matematicamente o modelo de pseudoprimeira ordem linearizado.

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

Em que:

k_1 : constante da taxa de adsorção do modelo cinético de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_{eq} : quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente (mg g^{-1});

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida em determinado tempo t por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

2.8.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem relaciona de forma dependente a taxa de remoção do adsorvato com a quantidade da espécie a ser adsorvida pelo adsorvente e a quantidade já adsorvida em equilíbrio (SILVA, 2018). O modelo é pautado na capacidade de adsorção da fase sólida (SILVA, 2019). Descreve-se o modelo conforme a Equação (3) (HO; MCKAY, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (3)$$

Em que:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida em determinado tempo t por grama de adsorvente (mg g^{-1});

k_2 : constante de taxa de adsorção do modelo cinético pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_{eq} : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

2.8.3 Modelo Cinético de Elovich

Desenvolvida inicialmente para estudos cinéticos utilizando gases e adsorventes em fase sólida, a equação de Elovich demonstrou ter aplicabilidade também para sistemas de adsorção em meio líquido (NASCIMENTO, 2014). O modelo está descrito na Equação (4).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (4)$$

Integrando a Equação (4) considerando as condições de contorno, obtém-se a Equação (5).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

Em que:

α : taxa de adsorção inicial para o modelo de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

β : constante de dessorção para o modelo de Elovich (mg g^{-1});

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida em determinado tempo t por grama de adsorvente (mg g^{-1});

t : tempo (min).

2.9 Isotermas de adsorção

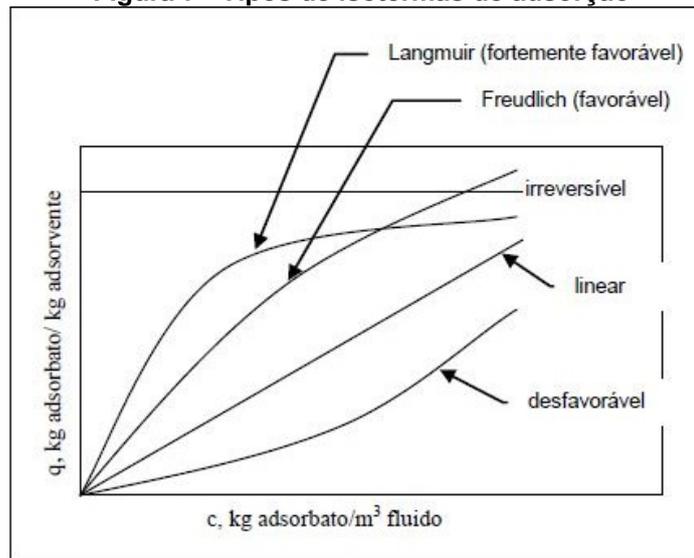
Sob determinadas condições de temperatura, quando não há mais variação entre a concentração da fase fluida e a concentração do material adsorvente origina-se então as isotermas de adsorção (McCABE *et al.*, 1993).

Nas isotermas de adsorção, o equilíbrio está relacionado somente com as espécies químicas que se encontram inicialmente em solução, não sendo interferido por espécies químicas liberadas pelo adsorvente, as quais não possuem influência na concentração dos compostos adsorvidos (PIETROBELLI, 2012).

As isotermas são importantes na dinâmica da adsorção pois viabilizam a determinação da capacidade de adsorção teórica relativa a um adsorvente e um adsorvato específicos. Estas isotermas são representadas por equações matemáticas, as quais permitem determinar quantitativamente a adsorção de solutos por sólidos, dada uma temperatura (ALLEONI *et al.*, 1998).

As isotermas mais comuns estão representadas na Figura 7.

Figura 7 - Tipos de isotermas de adsorção



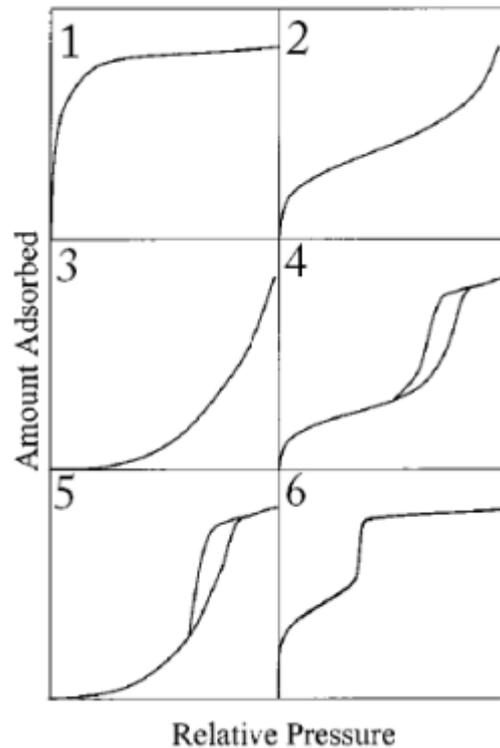
Fonte: GEANKOPLIS (2003).

As isotermas côncavas denominam-se como não favoráveis, isto porque a concentração de adsorbato na fase sólida é baixa ainda que usadas elevadas concentrações do adsorbato na fase líquida. Já as isotermas convexas podem apresentar elevada quantidade de sorvato adsorvido no adsorvente mesmo com baixa concentração da espécie química, apresentando um comportamento favorável. Quando este tipo de isotermas são muito favoráveis e a quantidade adsorvida independe da concentração, então são consideradas irreversíveis. Já as isotermas lineares indicam que a quantidade adsorvida e a concentração do fluido são proporcionais (McCABE *et al.*, 1993; PIETROBELLI, 2012).

As isotermas de adsorção mais comuns são a isoterma de Langmuir e a isoterma de Freundlich, porém existem outros modelos de isotermas, como a isoterma de Temkin, isoterma de Dubinin-Radushkevich e isoterma de Toth.

Além disso, os tipos de isotermas podem ser classificadas também em 6 formas conforme a IUPAC (SING, *et al.*, 1984). A Figura 8 apresenta os tipos mais comuns de isoterma para materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos.

Figura 8 - Tipos de Isotermas comuns de adsorção e dessorção de N₂



Fonte: Adaptado Sing *et al.* (1984).

A isoterma do Tipo I geralmente está associada a sólidos microporosos e adsorção em monocamada. Além disso, a adsorção ocorre em pressões baixas e possui um limite na capacidade de adsorção. Já os Tipos II e III são encontradas em materiais macroporosos e geralmente há ocorrência de adsorção em multicamada. Os Tipos IV e V são relativos a sólidos mesoporosos e a condensação capilar é acompanhada por histerese. O processo de adsorção se assemelha aos sólidos macroporosos, porém a quantidade adsorvida aumenta de forma acentuada em pressões mais elevadas pela condensação capilar nos mesoporos até que haja o preenchimento dos poros e conseqüentemente a estabilização. Por fim, o Tipo VI é característica de um material não poroso e com superfície uniforme. Neste caso, a adsorção ocorre em multicamadas (SING *et al.*, 1984; THOMMES, *et al.*, 2015).

2.9.1 Isotermas de Langmuir

Uma das equações mais empregadas para representar processos de adsorção é a equação modelo de Langmuir. Esta apresenta forma convexa e caracterizada como favorável (PERRY *et al.*, 1997). A equação considera que: (1) há um número

determinado de sítios; (2) a adsorção acontece em monocamada em superfície homogênea; (3) uma vez que uma molécula é adsorvida por um sítio, não pode mais ocorrer adsorção neste sítio e; (4) a energia que cada espécie que foi adsorvida é equivalente para todos os sítios e a interação entre as moléculas adsorvidas não é considerável (PIETROBELLI, 2012; NASCIMENTO, 2014).

A Equação (6) descreve a isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{q_{max} k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (6)$$

Em que:

q : quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg g^{-1});

k_L : constante de Langmuir (L mg^{-1});

C_{eq} : concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}).

A Equação (7) representa a isoterma de Langmuir linearizada:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (7)$$

O k_L e o q_{max} são parâmetros importantes relacionados ao adsorvente. O k_L corresponde à taxa de sorção e dessorção, enquanto o parâmetro q_{max} está relacionado a disponibilidade de sítios no material adsorvente (PIETROBELLI, 2012).

2.9.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é considerada fortemente favorável e apresenta forma convexa (MCCABE *et al.*, 1993). Este modelo foi um dos pioneiros a relacionar a quantidade da espécie química adsorvida com a concentração em solução por meio de equações. Aplica-se este modelo em sistemas não ideais, em superfícies com heterogeneidade e em casos de adsorção em multicamada (NASCIMENTO, 2014).

A isoterma de Freundlich considera que há uma cobertura superficial infinita, não prevendo saturações na superfície. Além disso, esta equação empírica presume que haja uma estrutura em multicamadas (PIETROBELLI, 2012).

O modelo de Freundlich pode ser expresso matematicamente por:

$$q_{eq} = k_F C^{n_F} \quad (8)$$

Em que k_F e n_F são constantes de Freundlich.

Se a Equação (8) for linearizada, tomando o logaritmo de ambos os lados, obtém-se:

$$\ln q_{eq} = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C \quad (9)$$

Em que:

q_{eq} : quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

k_F : constante adimensional de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção;

n_F : constante adimensional de Freundlich relacionada a intensidade de adsorção;

C : concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}).

Para ser considerada uma interação favorável, o valor da constante n_F deve estar entre 0 e 1. Entretanto, se o valor de n_F for igual a 1, isto indica que é uma adsorção linear (NASCIMENTO, 2014). É possível obter as constantes k_F (coeficiente linear) e n_F (coeficiente angular) a partir do gráfico de $(\ln q_{eq})$ versus $(\ln C)$ da equação (9).

2.10 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico dos processos de sorção tem como finalidade determinar a espontaneidade do processo, qual sua natureza (química ou física), como também se é considerado um processo endotérmico ou exotérmico. Os parâmetros utilizados para fazer esta análise são a entalpia (ΔH°_{ads}), a energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}) e a entropia (ΔS°_{ads}) (SILVA, 2019).

Por meio da equação da energia de Gibbs, é possível determinar os parâmetros termodinâmicos, representada pela Equação (10).

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \quad (10)$$

Em que:

ΔG^0_{ads} : energia livre de Gibbs;

ΔH^0_{ads} : entalpia de adsorção;

ΔS^0_{ads} : entropia de adsorção;

T : temperatura do meio (K).

As variações que ocorrem na constante de adsorção provocadas pela temperatura são descritas pela equação de van't Hoff (SILVA, 2019). A forma linearizada desta equação permite determinar os parâmetros ΔH^0_{ads} (kJ mol⁻¹) e ΔS^0_{ads} (J K⁻¹ mol⁻¹), descrita pela Equação (11).

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{ads}}{R} \quad (11)$$

Em que:

R : constante dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);

T : temperatura absoluta do meio (K);

A constante de equilíbrio (k_d) é dada pela Equação (12), na qual q_{eq} representa a concentração de material removido no equilíbrio e C_{eq} a concentração de material que permaneceu na solução fluida.

$$k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (12)$$

A variação da entalpia (ΔH^0_{ads}) de um processo de adsorção define se o processo é endotérmico ou exotérmico. Um processo endotérmico se caracteriza pela variação da entalpia positiva, enquanto um processo exotérmico pela variação da entalpia negativa (ALOTHMAN *et al.*, 2014).

Em relação à variação da entropia (ΔS^0), esta indica qual a mobilidade das moléculas de sorvato posterior à remoção. Valores negativos para ΔS indicam que ocorreu uma maior ordenação das moléculas na interface sólido/líquido em decorrência das interações entre as espécies envolvidas. Já para valores positivos, a variação de entropia revela que houve um aumento na desordem do sistema, com elevação do grau de liberdade do adsorvato na solução (SILVA, 2019).

A espontaneidade do processo de adsorção é representada pela variação de energia de Gibbs, indicando se o processo é favorável ou não. Quando a variação da energia livre de Gibbs demonstra-se decrescente e negativa, o processo é dito espontâneo. Casos em que o processo não é espontâneo, a variação da energia livre de Gibbs apresenta-se de forma crescente e positiva, acarretando um processo não favorável a dada temperatura em questão (CHAN *et al.*, 2016).

Os parâmetros cinéticos associados à equação de Arrhenius podem ser determinados pela cinética de adsorção avaliada em distintas temperaturas, representada pela Equação (13) (FONTANA *et al.*, 2016). O coeficiente angular e linear gerados pelo gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$ fornece estes parâmetros.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

Em que:

k : constante de velocidade de adsorção;

A : constante de Arrhenius;

E_a : energia de ativação (KJ mol^{-1});

T : temperatura da solução (K);

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

2.11 Destinação do material adsorvente

A adsorção demonstra-se com um método eficiente de tratamento de efluentes coloridos, inclusive para remoção de corantes amarelos, como relatado nos trabalhos de Silva *et al.* (2019) com metacaulim, Silva (2019) com bagaço de malte, Raymundi *et al.* (2022) com cinza de casca de arroz e Barcellos *et al.* (2022) com resíduo argiloso de clarificação de óleo vegetal, demonstrando o potencial deste processo para remoção deste tipo de poluente.

Entretanto, a adsorção acaba gerando resíduos ao final do tratamento do efluente (material adsorvente pós adsorção) que necessitam de uma destinação correta a fim de não causar danos ao meio ambiente, o que pode gerar limitação na aplicabilidade deste tratamento de efluente (METCALF *et al.*, 2016). Esta problemática

ainda é pouco abordada nos trabalhos de adsorção e há poucos estudos na literatura sobre destinações para este tipo de material.

Baseado no conceito de Economia Circular, a qual induz a busca pela transformação de materiais em fim de vida útil de certos processos industriais em matéria-prima para um novo processo a fim de minimizar a geração de resíduos, estudos sobre a reatividade do PRG e o PRGA em matriz de cimento Portland demonstram-se importantes e auxiliam no fechamento do ciclo industrial referente a este material.

2.11.1 Utilização do pó de rocha granítica *in natura* na construção civil

A utilização de pó de rocha, ou pó de pedra, em alguns âmbitos da construção civil vem sendo avaliada como forma de aproveitamento deste resíduo produzido em grandes quantidades nas pedreiras. No estudo de Santos *et al.* (2019), foi avaliada a substituição do agregado miúdo por pó de pedra em concreto, obtendo resultados tecnicamente favoráveis e com valores de resistência superiores ao padrão utilizado no estudo. Segundo Menezes (2016), a utilização parcial na proporção de 15% de pó de pedra para a produção de blocos intertravados apresentou maior resistência se comparado ao bloco padrão (sem adição de pó de pedra) e com absorção a água dentro do limite previsto na norma, possibilitando o emprego do resíduo mineral.

Já no trabalho de Nascimento (2008), a autora propõe a utilização do pó de pedra como revestimento em restaurações de edificações históricas. Ribeiro *et al.* (2016) também analisou a inserção do pó de pedra em diferentes proporções para substituir o agregado miúdo em argamassas, obtendo resultados favoráveis a troca parcial e total do material em estudo.

A utilização do PRGA na área de construção civil pode ser uma opção interessante para reutilização e destinação deste material, visto que a incorporação de resíduos na construção civil tem se tornado mais frequente pelo apelo ambiental, uma vez que a utilização deste tipo de material promove a diminuição da extração de recursos naturais e descarte de resíduos em aterros sanitários. Entretanto, são necessários estudos para avaliar a utilização destes materiais alternativos a fim de garantir a segurança e desempenho técnico adequado (SAVASTANO, 2000; REIS, 2019).

2.11.2 Argamassa

Segundo a norma NBR 13281 (ABNT, 2005), a argamassa é descrita como uma mistura homogênea de aglomerantes, agregados miúdos e água, que pode conter aditivos ou não, e possui características de aderência e endurecimento, podendo ser preparada em obra ou ser proveniente de uma mistura industrial pronta. Genericamente, a argamassa é composta por cimento, cal hidratada, areia e água (CAMARINI *et al.*, 2018).

A argamassa possui uma importante função na construção civil, sendo utilizada para unir elementos de alvenaria, como blocos e tijolos, fornece aderência à base, promove o acabamento e contribui com a estética de superfícies, além de também proteger contra as intempéries climáticas, o que aumenta a durabilidade e valoriza a edificação (BAÍA, 2000; FERREIRA, 2014).

Quanto aos tipos, as argamassas podem ser classificadas como argamassa de assentamento, utilizadas para alvenaria de vedação, estrutural e de encunhamento; argamassas para revestimento de paredes e tetos, com uso em ambientes internos e externos; argamassa de uso geral, usadas em assentamento de alvenaria sem ter função estrutural e também para revestir superfícies internas e externas; argamassa para reboco, com finalidade de fazer o acabamento de superfícies; e argamassas decorativas, a qual é indicada para fins decorativos (ABNT, 2005).

Outros autores analisaram o uso de resíduos como substituintes para o cimento em argamassas, como pó de vidro (MOURA, 2018), finos de pedreira (FORTUNATO *et al.*, 2019), resíduo de placa cerâmica (FORMIGONI *et al.*, 2019), resíduo de mármore (MENDONÇA *et al.*, 2021), entre outros.

A utilização do PRGA na produção de argamassas é interessante pois sua aplicação implica em uma menor utilização de cimento e conseqüentemente de matérias-primas que o formam, além de destinar o material adsorvente resultante de um processo de tratamento de efluente em recurso de um novo processo, como prevê a Economia Circular.

Destaca-se ainda que para a produção de concretos, parcela significativa do compósito final é argamassa sendo usual percentuais entre 48% e 52%, o restante é constituído de agregado graúdo (CAMPITELLI, 2011). Os mesmos conceitos da utilização de adições em substituição ao cimento Portland podem ser empregados na dosagem de concretos.

2.11.3 Cimento Portland

Segundo a NBR 16697 (ABNT, p.2, 2018), o cimento Portland é um “ligante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e adições minerais nos teores estabelecidos pela norma”. Por ser um aglomerante hidráulico formado por aluminatos e silicatos, o cimento Portland ao reagir com a água inicia o processo de hidratação e consequentemente o endurecimento da massa, conferindo-lhe elevada resistência mecânica (DANTAS, 2013).

Os principais tipos de adição feitas ao cimento são compostas por sulfato de cálcio, ou também conhecido como gesso, escórias granuladas de alto forno, pozolana e material carbonático (fíler) (FONSECA, 2010; CIRINO, 2016). A Tabela 2 apresenta os valores de adição referente aos principais tipos de cimento Portland conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018).

Tabela 2 - Limites de composição para o cimento Portland

Tipo de Cimento Portland	Sigla	Clínquer + sulfatos de cálcio (%)	Escória de alto forno (%)	Material pozolânico (%)	Material carbonático (%)
Comum	CP I	95 – 100	0 – 5	0 – 5	0 – 5
Com escória de alto forno	CP II – E	51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
Com material pozolânico	CP II – Z	71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
Com material carbonático	CP II – F	75 – 89	0	0	11 – 25
De alto forno	CP III	25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Pozolânico	CP IV	45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
De alta resistência inicial	CP V ^a	90 - 100	0	0	0 – 10

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

Além disso, há a possibilidade de na produção de concretos e argamassas acrescentar adições nas misturas de forma suplementar, na qual é necessário recalcular a quantidade de material por m³ para o traço, ou também em substituição

parcial do cimento. Nestes casos, os teores de adições em argamassa e concretos podem aumentar.

2.11.4 Adições Minerais

As adições minerais utilizadas em substituição parcial do cimento ou como material suplementar buscam modificar as propriedades dos compostos cimentícios no estado fluido ou endurecido de modo a promover maior trabalhabilidade e maior resistência mecânica (CIRINO, 2016). Dentre os tipos de adições minerais, pode-se destacar as do tipo cimentante, pozolânica ou fíler (inertes).

Dentre os benefícios relacionados à utilização das adições minerais, destaca-se a redução de uso de clínquer no cimento Portland, o que conseqüentemente promove a redução de emissões de CO₂ originadas na produção do cimento, aumento da resistência, melhoria de aspectos reológicos da mistura e de impermeabilidade pelo refinamento de poro, além de aumentar a resistência a fissuração por diminuir o calor de hidratação (DANTAS, 2013; NAKANISHI *et al.*, 2014).

2.11.4.1 Adições minerais pozolânicas

Os materiais pozolânicos podem ser definidos como materiais silicosos ou sílico-aluminosos com estrutura com baixa ou nenhuma cristalinidade, e que ao reagir com água exibem propriedades cimentantes. Isto ocorre devido à reação com o hidróxido de cálcio originado pelas reações de hidratação do cimento, originando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (CIRINO, 2016).

Os materiais pozolânicos podem ser classificados em três categorias diferentes: N, C e E. Conforme a NBR 12653 (ABNT, 2014), a classe N corresponde as pozolanas naturais e artificiais, como por exemplo, materiais vulcânicos e terras diatomáceas. A classe C diz a respeito à cinzas volantes provenientes de queima de carvão mineral. Já a classe E seriam outras pozolanas que não contempladas nas classes N e C.

Os requisitos químicos e físicos dos materiais pozolânicos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Requisitos químicos e físicos para os materiais pozolânicos

Requisitos químicos	Classe do material		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade (%)	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo (%)	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$
Requisitos físicos	Classe do material		
	N	C	E
Material retido na peneira de 45 μm (%)	< 20	< 20	< 20
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (%)	≥ 90	≥ 90	≥ 90
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias (MPa)	≥ 6	≥ 6	≥ 6

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

2.11.4.2 Fíler

O fíler é considerado um material finamente dividido, com granulometria similar ao cimento, podendo ser constituído de materiais naturais ou inorgânicos processados (FONSECA, 2010). Este tipo de adição exerce efeito físico, agindo no empacotamento de partículas e na nucleação para que haja a hidratação das partículas de cimento (CORDEIRO, 2006; DAL MOLIN, 2011). São exemplos característicos de fíler o pó de calcário, pó de quartzo e o pó de pedra.

O uso do fíler auxilia no preenchimento de vazios por meio da diminuição da porosidade do sistema, na correção de finos de areia e na melhoria da durabilidade do concreto ou argamassa. Além disso, dentre as propriedades de desempenho do fíler, destacam-se a trabalhabilidade, permeabilidade, massa específica e tendência de fissuração (NEVILLE, 1995; ROMANO *et al.*, 2006).

Do ponto de vista ambiental, a adição de fíler é vantajosa por reduzir o teor de clínquer utilizado, favorecendo a diminuição das emissões de CO_2 geradas na fabricação do cimento, principalmente pela pouca ou não reatividade deste tipo de material, além de diminuir os gastos com a produção (FAIRBAIRN *et al.*, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram abordados os procedimentos experimentais realizados durante o estudo. Para a realização das análises, foram utilizados o Laboratório de Processo de Separação e Tecnologia Ambiental (PSTA), Laboratório de Química Instrumental, Laboratório de Operações Unitárias, Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA), Laboratório de Ensaio Destrutivos e Não Destrutivos localizados (LabENS) localizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Ponta Grossa. Também foram utilizados Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU), de Saneamento e Materiais de Construção Civil, na Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG e o Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa (Lamap) na UTFPR, campus Apucarana.

Considerando os objetivos do presente estudo, esse foi dividido em três etapas: Parte I (relacionado ao estudo da adsorção em efluente sintético), Parte II (estudo em efluente industrial) e Parte III (caracterização do material gerado na adsorção e estudo da reatividade em matriz de cimento Portland). O esquema simplificado do contexto do estudo pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema do contexto do estudo



Fonte: Autoria Própria (2023).

PARTE I – ADSORÇÃO

3.1 Preparo do adsorvente

O pó de rocha granítica utilizado no presente trabalho foi doado por uma empresa situada na região dos Campos Gerais - Paraná. O material primeiramente foi seco em estufa com circulação e renovação de ar (SL 102 – SOLAB) a 30 °C durante 24 horas para remoção de umidade, realizando-se aferições de massa em determinados intervalos de tempo até que não houvesse mais variações.

Com o auxílio de um agitador eletromagnético com peneiras granulométricas redondas (Bertel – AAKER), PRG foi peneirado por 20 minutos e separado em 5 granulometrias diferentes selecionadas (170, 200, 250, 325 e 400 mesh) conforme o número de aberturas por polegadas linear das peneiras (mesh) para realizar a análise da influência da granulometria na remoção do corante, como demonstrado na Figura 10.

Figura 10 - Agitador eletromagnético com peneiras granulométricas



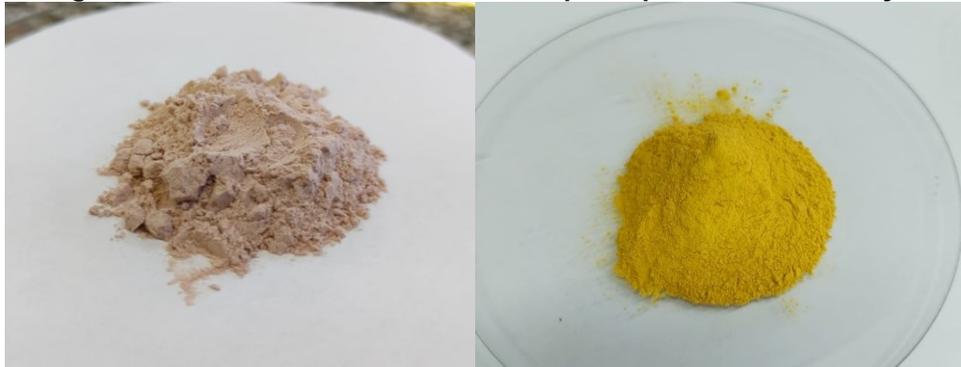
Fonte: Autoria Própria (2023).

3.2 Caracterização do adsorvente

As análises no material adsorvente foram realizadas antes e após o processo de adsorção com o material passante da peneira de 200 mesh. Para a obtenção do

material residual da adsorção e viabilizar seu uso nos ensaios posteriores, o PRGA foi filtrado em papel filtro e lavado com água destilada a fim de retirar o excesso de corante. Por fim, foi seco em estufa a 30 °C. Na Figura 11 é possível observar o material antes e após o processo de adsorção.

Figura 11 - Material adsorvente antes e após o processo de adsorção



Fonte: Autoria Própria (2023).

3.2.1 Análise da área superficial do adsorvente por fisissorção de nitrogênio

O método de fisissorção de Nitrogênio foi aplicado a fim de caracterizar a área específica (S_0), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) do material antes da adsorção (PRG). Para isso, foi utilizado o equipamento modelo Novatouch 2LX, marca Quantachrome. A preparação das amostras consistiu no aquecimento a 100 °C a vácuo por 720 minutos a fim de retirar resquícios de umidade e qualquer outro tipo de impurezas. Na sequência, as amostras foram analisadas e mantidas em banho térmico de N_2 líquido a 77 K para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 gasoso. A área superficial do pó de rocha granítica foi obtida pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), já os dados de volume de poros e diâmetro médio de poros pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), ambos determinados a uma pressão relativa de 0,99.

3.2.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR foi realizada nas amostras de PRG e PRGA em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo IRPrestige-

21 com acessório de refletância difusa DRS-8000, marca Shimadzu. Foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) para a preparação das amostras e a análise foi realizada na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} com 32 acumulações. Os dados obtidos foram plotados em gráficos para comparação.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização morfológica do PRG e do PRGA e foi realizado no equipamento de modelo Vega 3 LMU, marca Tescan. Primeiramente, a amostra recebeu a deposição de uma camada fina de ouro sobre sua superfície no metalizador de modelo SC7620, marca Quorum, durante 10 minutos. A análise foi realizada a uma voltagem de 20kV com uma ampliação de 1000 vezes. Além disso, foi utilizado o detector de Espectroscopia por Energia Dispersiva, EDS modelo X-Act, marca Oxford para identificação de elementos químicos presentes nas amostras.

3.2.4 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero é utilizado para determinar o valor de pH em que a superfície do material apresenta carga eletricamente nula, facilitando ou dificultando assim a adsorção (DEOLIN, 2013). Para o ensaio foram utilizados 0,10 g de pó de rocha granítica com 25 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 0,01 M com pH ajustado na faixa de 1 a 12. As amostras permaneceram em contato durante 24 horas a 25 °C e 130 rpm em uma incubadora de agitação rotativa (Tecnal, TE-424). Após este período, foram realizadas as leituras do valor de pH das amostras.

3.3 Preparo das soluções sintéticas

As soluções sintéticas foram preparadas por diluição em água destilada do sorvato em estudo, o corante catiônico Basazol *Yellow* 5G, na concentração de 60 mg L^{-1} . O ajuste de pH foi realizado pela adição de alíquotas de soluções concentradas

de ácido (HCl) e base (NaOH). A determinação da absorvância do corante em estudo em solução foi realizada pelo espectrofotômetro UV-Vis (N6000).

3.3.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi obtida por meio de leituras no espectrofotômetro UV-VIS (N6000) para determinar a relação existente entre absorvância e concentração, visto que a concentração não é diretamente quantificada pelo equipamento. Para isso, foram preparadas soluções em diferentes concentrações do corante *Basazol Yellow 5G* na faixa de 0 a 60 mg L⁻¹ (2,5; 5; 7,5; 10; 20; 30; 40; 50; 60), as quais serão lidas no UV-Vis em modo varredura nos comprimentos de onda entre 300 e 800 nm, gerando um gráfico de absorvância em função da concentração do corante.

3.3.2 Teste de influência de pH na banda de absorção do corante

Foram preparadas amostras contendo 25 mL da solução sintética de corante *Basazol Yellow 5G* (60 mg L⁻¹), as quais tiveram o pH ajustado individualmente na faixa de 1 a 12. As amostras permaneceram por 24 horas em repouso e na ausência da luz. Após este período, foram submetidas a leituras no espectrofotômetro UV-Vis – N6000 no modo varredura entre os comprimentos de onda 300 e 800 nm.

Os resultados indicam se o pH promove o deslocamento da banda de absorção e também qual o maior comprimento de onda em que ocorre a absorção da luz, dado necessário para que fossem realizadas as posteriores leituras em UV-Vis e determinada a concentração do corante *Basazol Yellow 5G* em solução.

3.4 Testes preliminares

Os ensaios realizados em caráter preliminar visaram determinar quais as condições ótimas de operação para aplicação nos testes subsequentes: cinético, equilíbrio, termodinâmico e em efluente industrial.

Os testes de adsorção utilizando o corante *Basazol Yellow 5G* e o PRG como sorvato e adsorvente, respectivamente, foram realizados em batelada e utilizaram a incubadora de agitação rotativa (Tecnal, TE-424) sob agitação, temperatura e pH

controlados. As concentrações iniciais das soluções sintéticas foram de 60 mg L⁻¹. Os parâmetros avaliados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de Operação dos Testes preliminares

Parâmetros avaliados	Granulometria	pH	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	Tempo de Contato (h)
pH	Passante 200 mesh	1 – 12	130	25	1
Temperatura	Passante 200 mesh	Condição ótima	130	25, 30, 40, 50	1
Granulometria	Passante 200, 200, 250, 325, 400 mesh	Condição ótima	130	Condição ótima	1

Fonte: Autoria Própria (2023).

As amostras foram preparadas contendo 0,15 g de PRG e 25 mL de solução de corante Basazol *Yellow* 5G. Após o período de contato nas condições pré-determinadas, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm e o sobrenadante foi lido em espectrofotômetro UV-Vis para comparativo com a concentração inicial de corante. As condições que apresentaram maior taxa de remoção do corante foram adotadas como parâmetros operacionais para os testes seguintes.

3.5 Teste cinético

A determinação do tempo para que seja atingido o equilíbrio do sistema (corante Basazol *Yellow* 5G e PRG) foi dada pela realização do teste cinético.

O teste foi realizado com amostras de 0,15 g de PRG e 25 mL da solução de corante Basazol *Yellow* 5G a uma concentração de 60 mg L⁻¹ sob condições de pH, granulometria, temperatura e agitação determinadas nos respectivos testes preliminares. Em intervalos de tempo pré-definidos (0 – 360 minutos), as amostras foram retiradas, centrifugadas e lidas em espectrofotômetro UV-Vis para posterior determinação da concentração residual.

A análise cinética foi realizada por meio do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich. As equações destes modelos estão dispostas na Seção 2.8.

3.6 Teste de equilíbrio

A quantidade máxima de corante que pode ser removida pelo material adsorvente, bem como o tempo de contato para que haja equilíbrio do sistema é dado pelo teste de equilíbrio.

Em erlenmeyers de 125mL foram preparadas amostras contendo 0,15 g de PRG e 25mL de solução aquosa de corante Basazol *Yellow* 5G. Foram definidas 10 concentrações iniciais e ajustado no pH encontrado no respectivo teste de influência.

As amostras permaneceram na incubadora em temperatura e velocidade determinados em testes preliminares durante o período dado pelo teste cinético. Após este procedimento, as amostras foram centrifugadas por 10 min a 3000 rpm e seu sobrenadante foi lido no equipamento UV-Vis (N6000). Os modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos resultados experimentais obtidos para identificação do comportamento do sistema.

3.7 Estudo termodinâmico

A verificação da espontaneidade da reação de adsorção pode ser avaliada pelos parâmetros termodinâmicos obtidos pelo teste termodinâmico. A determinação dos parâmetros termodinâmicos se baseou na teoria disposta na seção 2.10 deste trabalho utilizando os dados experimentais que foram obtidos no teste cinético para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50°C.

3.8 Teste de dessorção

O teste de dessorção foi realizado para avaliar a capacidade de desprendimento do corante nos eluentes testados, e conseqüentemente a possibilidade de recuperação do corante em estudo. O material utilizado nos ensaios de dessorção é proveniente do processo de adsorção em batelada.

Para o ensaio de dessorção, foram utilizados 0,15 g de PRGA e 25 mL de uma solução eluente para cada amostra. Os eluentes testados foram: álcool etílico 50% (v/v) (pH 6,4), água destilada (pH 5,6), água proveniente da torneira (corrente) (pH 6,5), soluções de HCl com concentrações de 10^{-1} e 10^{-2} mol.L⁻¹ e soluções de NaOH com concentrações de 10^{-6} e 10^{-4} mol.L⁻¹, correspondentes aos valores de pH de 1, 2, 6 e 7, respectivamente. As amostras permaneceram em contato por 4 horas a 25 °C e 130 rpm e posteriormente foram centrifugadas (3000 rpm por 10 minutos) e lidas no espectrofotômetro UV – Vis. A determinação de corante dessorvido (q_{ed}) e a porcentagem de dessorção (P_d) foram dadas a partir das Equações (14) e (15) (SILVA, 2019).

$$q_{ed} = \frac{V_{el}(C_{ed})}{m_{sd}} \quad (14)$$

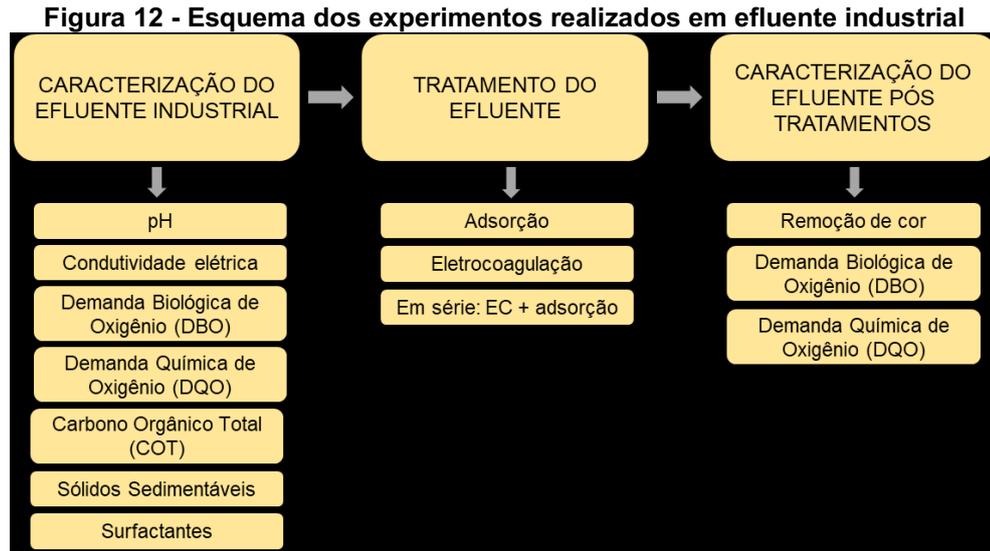
$$P_d = \frac{q_{ed}}{q_e} \cdot 100 \quad (15)$$

Em que V_{el} é o volume de eluente (L), C_{ed} a concentração de adsorvato dessorvido no meio líquido (mg L⁻¹), m_{sd} é a massa de PRGA (g) e q_e a quantidade de corante no adsorvente em equilíbrio (mg g⁻¹).

PARTE II – EFLUENTE INDUSTRIAL

3.9 Teste em efluente industrial

Considerando os resultados dos ensaios anteriores, as condições de operação que apresentaram melhor desempenho, o menor gasto de energia, vinculado aos dados cinéticos, equilíbrio e parâmetros termodinâmicos foram aplicados no teste de adsorção para o efluente industrial. A Figura 12 demonstra os experimentos realizados na Parte II.



Fonte: Autoria Própria (2023).

3.9.1 Caracterização do efluente industrial

O efluente utilizado nos experimentos foi doado por uma empresa do ramo de embalagens de papel da região dos Campos Gerais/ Paraná e continha o corante Basazol *Yellow* 5G, além de outros compostos. O efluente foi mantido em refrigeração (aproximadamente 6 °C, em geladeira) para uso posterior nos ensaios experimentais e não passou por tratamento prévio.

A caracterização do efluente teve como objetivo determinar os parâmetros de condutividade elétrica, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Sedimentáveis, carbono orgânico total (COT) e surfactantes (SURFAC). As análises dos parâmetros foram realizadas em duplicata e antes e após cada etapa de tratamento do efluente.

3.9.1.1 Remoção de cor

A determinação de cor dos efluentes foi realizada pelo método de absorvância integrada descrito por Kwok *et al.* (2001), no qual a remoção foi dada pelo cálculo das integrais geradas pelas curvas espectrais do efluente bruto e dos efluentes tratados por meio do software Origin 6.0. As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos e lidas em espectrofotômetro UV-Vis.

3.9.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A Demanda Bioquímica de Oxigênio foi determinada pelo teste de DBO₅, baseada na metodologia adaptada do SMWW 23ª Edição – Método 5210B (BAIRD, 2012). O procedimento consistiu em preparar a solução nutriente que é necessária para manter os microrganismos durante o experimento. Foram utilizados 96,4 mL de efluente e 0,6 mL de solução nutriente em cada garrafa (volume determinado pela DBO teórica do efluente em estudo), inserido a barra magnética, adicionado 2 gotas de inibidor de nitrificação e a borracha com 3 pérolas de NaOH. Na sequência, as garrafas foram fechadas com o detector automático de oxigênio Oxi-Top, marca Merck. As garrafas foram mantidas em temperatura controlada de 20 °C e sob agitação. Ao final de 5 dias, foi realizada a leitura do equipamento para determinação da DBO₅.

3.9.1.3 Demanda Química de Oxigênio

Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio foi utilizado o fotômetro multiparâmetro HI83399, marca Hanna Instruments. Primeiramente, a amostra do efluente antes e após cada processo de tratamento foi digerida em um bloco digestor DRB 200, marca Hack durante 180 minutos a uma temperatura de 150 °C. Após atingir temperatura ambiente, foi realizada a leitura no multiparâmetro, o qual forneceu o valor de DQO da amostra.

3.9.1.4 Sólidos sedimentáveis

Com base no procedimento descrito SMWW, 23ª Edição, Método 2540 F (BAIRD, 2012), a amostra de efluente foi homogeneizada e transferida uma alíquota de 1 L para o cone *Imhoff*. Novamente foi realizada a homogeneização com o auxílio de um bastão de vidro e deixado decantar por um período de 45 minutos. Após este período, foi realizada a rotação em 360 ° do cone e deixado em repouso por mais 15 minutos. A determinação do material sedimentado foi realizada pela leitura direta da escala graduada do cone *Imhoff*, dada em mL.L⁻¹.

3.9.1.5 Carbono orgânico total (COT) e surfactantes (SURFAC)

A quantificação dos parâmetros de carbono orgânico total (COT) e surfactantes (SURFAC) do efluente bruto foram realizadas no equipamento Pastel UV Secomam. Este equipamento utiliza uma base espectral ultravioleta de um efluente em comparação a um espectro de referência, por meio de um mecanismo de deconvolução espectral (JOSUÉ, 2016) e é utilizado para avaliação da qualidade de água e efluentes (ALMEIDA, 2022).

3.9.2 Adsorção em efluente industrial

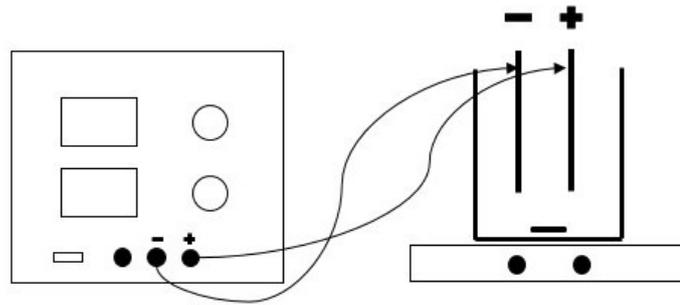
O ensaio de adsorção com o efluente industrial foi realizado nas condições operacionais de pH, temperatura e granulometria determinadas em efluente sintético. Para isso, foi avaliado o desempenho na remoção de cor, DBO e DQO utilizando 0,15 g de PRG para 25 mL de efluente industrial durante 240 min a uma agitação de 130 rpm. Após o processo de tratamento, foi realizada a centrifugação das amostras por 10 minutos a 3000 rpm, lidas em espectrofotômetro UV – Vis e também efetuados os procedimentos de análise de DBO e DQO.

3.9.3 Eletrocoagulação em efluente industrial

Primeiramente, foi realizado a aferição da condutividade elétrica do efluente com o condutivímetro HI2300, marca Hanna Instruments, para verificar se havia condução de corrente elétrica significativa.

O sistema utilizado para a eletrocoagulação foi composto pelos eletrodos, os quais foram compostos por duas placas metálicas (11 cm x 6,5 cm), ligados a uma fonte de corrente contínua DC Power Supply MPL-1305M por cabos de cobre com plugs tipo jacaré, conforme Figura 13. Foram utilizados eletrodos de alumínio e as placas ficaram espaçadas entre si por 1 cm. O volume de efluente utilizado foi de 700 mL com a aplicação de uma tensão de 20 V durante 1h30 minutos. Na sequência, aguardou-se mais 60 minutos para decantação. O sobrenadante foi separado e utilizado para as análises dos parâmetros em estudo e para o tratamento subsequente de adsorção.

Figura 13 - Esquema do sistema de eletrocoagulação utilizado



Fonte: Autoria Própria (2023).

3.9.4 Eletrocoagulação em série: Eletrocoagulação e adsorção

A associação dos processos de eletrocoagulação e adsorção foi testada a fim de verificar a otimização da remoção dos parâmetros em análise. Nesta etapa do tratamento, foi realizada a eletrocoagulação conforme o procedimento descrito no item 3.9.3 e utilizado o efluente resultante deste processo para realizar a adsorção conforme o procedimento descrito no item 3.9.2. O efluente tratado após a associação de processos foi caracterizado para avaliação da redução dos parâmetros em análise.

PARTE III – REATIVIDADE EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND

3.10 Materiais e preparo do PRG e PRGA

Os procedimentos de mistura mecânica e moldagem dos corpos de prova foram realizados conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019). Os materiais utilizados nos ensaios foram o Cimento Portland CP II F 32, agregado miúdo (areia normal conforme NBR 7214 (ABNT, 2015) nas frações 16 (granulometria entre 2,4 mm e 1,2 mm), 30 (granulometria entre 1,2 mm e 0,6 mm), 50 (granulometria entre 0,6 mm e 0,3 mm) e 100 (granulometria entre 0,3 mm e 0,15 mm)) produzida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), água potável, hidróxido de cálcio P.A. (teor mínimo de pureza de 95%) e o material em estudo (pó de rocha granítica - PRG e pó de rocha granítica pós adsorção - PRGA).

O material adsorvente utilizado para substituir parcialmente o cimento foi proveniente do processo de adsorção em solução sintética e foi seco a 30 °C em estufa (SL 102 – SOLAB) por 4 horas.

3.11 Caracterização da adição

3.11.1 Massa específica

A massa específica do PRG e do PRGA foram determinadas utilizando o método adaptado da NBR 16605 (ABNT, 2017), com o picnômetro. Os testes foram realizados em duplicata.

A calibração da vidraria consistiu em pesar o picnômetro seco e limpo (P'_0) e em seguida completá-lo com água destilada e realizar nova pesagem (P'_1). A temperatura da água foi aferida a fim de obter a densidade da água para posteriores cálculos. A massa de água contida no picnômetro é dada pela diferença da massa do picnômetro com água (P'_1) e da massa vazio (P'_0). A calibração é necessária para determinação do volume do picnômetro, que é dada pela Equação (16):

$$V_{picn} = \frac{P'_1 - P'_0}{\rho'_{\text{água}}} \quad (16)$$

Em que: V_{picn} é o volume do picnômetro (em mL) e $\rho'_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura de trabalho (g/mL).

Para a determinação da massa específica dos materiais, foi pesado o picnômetro seco e limpo (P_0). Na sequência, foi adicionada uma pequena quantidade de amostra e pesado o conjunto novamente (P_1) e depois completado o picnômetro com água. Após a decantação do material, o picnômetro contendo a amostra e água foi pesado (P_2) e aferida a temperatura do sistema. A massa específica de cada amostra foi dada pela Equação (17):

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{(P_1 - P_0)}{V_{picn} - \left(\frac{P_2 - P_1}{\rho_{\text{água}}}\right)} \quad (17)$$

Em que: ρ_{amostra} é a massa específica da amostra (g/mL), $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura de trabalho do sistema.

3.11.2 Umidade do material

O teor de umidade do pó de rocha granítica (PRG e PRGA) foi determinado com base na metodologia descrita pela NM 24 (ABNT, 2002). Para isso, foi pesado 1

g de cada respectiva amostra e mantido em estufa à uma temperatura de aproximadamente 105 °C. A primeira pesagem foi realizada após 30 minutos e as pesagens subsequentes a cada 10 minutos até que a massa mantivesse constante. A quantificação da umidade foi dada pelo cálculo da diferença entre a amostra antes e após a secagem, dada pela Equação (18).

$$U = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) * 100 \quad (18)$$

Em que: U é o teor de umidade (%); m_1 é a massa da amostra antes da secagem (g); e m_2 é a massa da amostra após a secagem.

3.11.3 Perda ao fogo

A determinação de perda ao fogo foi realizada conforme o método nº 1 - Determinação direta (Método de Referência) da NM 18 (ABNT, 2012). O ensaio consistiu em pesar aproximadamente 1 g do material (PRG e PRGA) e calcinar estas amostras em cadinho de porcelana de massa conhecida durante a 50 minutos a uma temperatura de 950 ± 50 °C. O cálculo de perda ao fogo foi dado com base nos valores da massa da amostra com o cadinho antes e após a calcinação, assim como a massa da amostra, conforme Equação (19).

$$PF = \left(\frac{m_{1PF} - m_{2PF}}{m} \right) * 100 \quad (19)$$

Em que: PF é a perda ao fogo (%); m_{1PF} é a massa da amostra + massa do cadinho antes da calcinação (g); m_{2PF} é a massa da amostra + massa do cadinho após da calcinação (g); e m é a massa da amostra utilizada no ensaio (g).

3.11.4 Difração de Raio X (DRX)

As amostras (PRG e PRGA) foram prensadas manualmente no formato de pastilhas no porta-amostra. Foi utilizado um passo de $0,02^\circ$, sendo o tempo de passo igual a 1 segundo. O intervalo adotado para varredura foi de 5° a 75° (2θ). O equipamento utilizado para o ensaio de DRX foi o difratometro de modelo Ultima IV, marca Rigaku. A radiação aplicada foi Cu-K α (40kV, 30mA) com uma fenda divergente

de 1°. Além disso, a identificação das fases químicas foi obtida por método comparativo aos padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

3.11.5 Fluorescência de Raio X (FRX)

A análise de fluorescência de raio X foi realizada para caracterização do PRG e do PRGA a fim de quantificar e identificar os elementos químicos presentes nas amostras. Para isso, foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva (EDX) de modelo EDX 700, marca Shimadzu.

3.11.6 Chappelle modificado

O teor de hidróxido de cálcio fixado para determinação da atividade pozolânica do material antes e após adsorção foi realizado conforme o método de Chappelle modificado, descrito na NBR 15895 (ABNT, 2010).

O ensaio consistiu em primeiramente calcinar o carbonato de cálcio (CaCO_3) à 1000 ± 50 °C durante 1 hora, homogeneizar e calcinar por mais 30 minutos a fim de obter o óxido de cálcio (CaO). Deste modo, foi preparada uma solução contendo 1 g de adição (PRG e PRGA), 2 g de óxido de cálcio recém preparado e 250 mL de água isenta de dióxido de carbono (CO_2) que foi mantido em banho metabólico Dubnoff SL 157, marca Solab, com agitação constante por 16 horas a uma temperatura de 90 ± 5 °C.

Após este período, foi adicionado a esta mistura 250 mL de solução de sacarose com uma concentração de 240 g.L^{-1} , agitado por 15 minutos e filtrado. Foi realizado então a titulação com solução de ácido clorídrico de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para determinação do teor de óxido de cálcio livre.

O cálculo do índice de atividade pozolânica é dado pela Equação (20). O resultado foi expresso em miligramas de Ca(OH)_2 por grama de material.

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28.(V_3 - V_2).F_c}{m_{2pz}} \cdot 1,32 \quad (20)$$

Em que V_2 é volume de HCl 0,1M utilizado na titulação (mL), V_3 é o volume de HCl 0,1M utilizado na titulação do branco (mL), F_c é o fator de correção da solução de HCl 0,1M, m_{2pz} é a massa do material pozolânico (g) e 1,32 é a relação molecular de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$.

3.11.7 Índice de atividade pozolânica com cal

A determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) com cal aos sete dias foi realizada conforme a NBR 5751 (ABNT, 2015). O procedimento consistiu na moldagem de quatro corpos de prova no formato cilíndricos com dimensões de 5 x 10 cm com a adição do material pós adsorção. A adição mineral foi calculada pela Equação (21), disposta na norma NBR 5751 (ABNT, 2015), e a quantidade de água foi dosada de modo a atingir a consistência de 230 mm no ensaio da mesa de espalhamento (*Flow Table*), conforme a norma NBR 7215 (ABNT, 2019).

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{poz}}{\delta_{cal}} \cdot 104 \quad (21)$$

Em que δ_{poz} é a massa específica do material em análise e δ_{cal} é a massa específica do hidróxido de cálcio.

As quantidades de areia normal, massa do hidróxido de cálcio, adição mineral foram baseados nos valores da norma e estão dispostas na Tabela 5.

Tabela 5 - Material para IAP com cal

	Hidróxido de cálcio	Areia Normal	Adição mineral	Água
PRGA	104	936	246	252

Fonte: Autoria Própria (2023).

Os materiais secos foram misturados previamente para garantir a homogeneidade da mistura e na sequência colocados na argamassadeira para adição de água. O preparo da argamassa seguiu as instruções dadas pela NBR 7215 (ABNT, 2019).

A cura dos corpos de prova foi realizada nos próprios moldes durante 24h a temperatura ambiente e durante 6 dias a temperatura de 55 °C. Já a ruptura dos corpos de prova foi realizada por meio de uma prensa elétrica digital com capacidade de 1000 kN LM-02, marca Solocap, como demonstrada na Figura 14, instalada no Departamento de Engenharia Civil da UEPG.

Figura 14 - Prensa Elétrica Digital



Fonte: Autoria Própria (2023).

3.11.8 Índice de desempenho com cimento

A determinação do índice de desempenho (ID) com cimento Portland aos 28 dias foi realizada de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014). Foram moldados seis corpos de prova como referência (A), composto por cimento, areia normal e água em quantidades fornecidas pela norma. Também foram moldados seis corpos de prova com a adição do PRGA (B), composto por cimento, adição mineral, areia normal e água. Na Tabela 6 foram descritas as quantidades de material utilizadas no preparo de cada argamassa.

Tabela 6 - Material para o índice de desempenho com cimento

	Cimento	Areia	Água	Adição mineral
	(g)	(g)	(g)	(g)
Argamassa A	624	1872	300	-
Argamassa B	468	1872	300	156

Fonte: Autoria Própria (2023).

A mistura dos materiais e a cura dos corpos de prova foram realizadas conforme a NBR 7215 (ABNT, 1996). O rompimento dos corpos de prova foi realizado após 28 dias de cura e foi utilizada a mesma prensa elétrica digital com capacidade de 1000 kN LM-02, marca Solocap, (Figura 14), instalada no Departamento de Engenharia Civil da UEPG.

3.12 Estudo das adições em pasta de cimento

Para o estudo com as pastas de cimento foi utilizada uma parte de cimento e variado a relação água/cimento para atingir a mesma consistência das argamassas. Para viabilizar a avaliação do efeito do material em estudo, foram realizadas substituições, em volume, de cimento em 5%, 10%, 15% e 20% por pó de rocha granítica antes (PRG) e após adsorção (PRGA) na pasta de cimento e comparado com os corpos de prova de referência (cimento e água). Visto que não existem normas brasileiras para pasta de cimento, foram adotados os procedimentos de mistura e moldagem para argamassas descritos na NBR 7215 (ABNT, 2019).

Após a definição dos traços da pasta de cimento, foi realizado a moldagem dos corpos de prova para posterior avaliação de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral, massa específica e índice de vazios. Os corpos de prova possuíam dimensões de 20 x 50 mm e foram selados com plástico filme, permanecendo nos moldes por 24 horas. Após este período foram desmoldados e imersos em uma solução saturada de cal até a ruptura, visando cura adequada.

3.12.1 Ensaio de resistência à compressão

A determinação da resistência à compressão foi realizada conforme as normas NBR 7215 (ABNT, 2019) utilizando 4 corpos de prova para cada porcentagem de adição, com PRG e PRGA, além de 4 corpos de prova relativos à referência (sem adição, somente composto por cimento e água). As rupturas foram realizadas após 28 dias da moldagem.

Para estas análises, foi utilizada a prensa hidráulica modelo DL10000, marca Emic, localizada no laboratório de Ensaios Destrutivos e Não Destrutivos (Lab ENS), departamento de Engenharia Mecânica, na UTFPR, campus Ponta Grossa.

3.12.2 Ensaio de resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de determinação da resistência à tração por compressão diametral ocorreu conforme o procedimento descrito na norma NBR 7222 (ABNT, 2011). Nesta análise, os corpos de prova foram submetidos a uma compressão ao longo do eixo axial. Foi realizada a ruptura após 28 dias de 4 corpos de prova para cada porcentagem e tipo de adição, PRG e PRGA, e também para a referência.

O resultado foi calculado pela Equação (22), descrita na NBR 7222 (ABNT, 2011).

$$f = \frac{2.F}{\pi.d.L} \quad (22)$$

Em que f é a resistência a tração por compressão diametral (MPa), F é a carga máxima obtida no ensaio (N), d é o diâmetro do corpo de prova (mm) e L é a altura do corpo de prova (mm).

Também foi utilizada para esta análise a prensa hidráulica modelo DL10000, marca Emic, localizada no laboratório de Ensaos Destrutivos e Não Destrutivos (Lab ENS), na UTFPR, campus Ponta Grossa.

3.12.3 Ensaio de massa específica, absorção de água por imersão e índice de vazios

Para a determinação da massa específica das pastas de cimento, os corpos de prova foram fragmentados em pequenas frações e realizado o ensaio de picnometria, utilizando o método adaptado da NBR 16605 (ABNT, 2017). A massa específica foi calculada a partir da Equação (17), citada anteriormente no item 3.11.1.

A determinação de absorção de água por imersão e o índice de vazios foram realizados conforme uma adaptação da NBR 9778 (ABNT, 2005), parâmetros os quais auxiliam na análise de permeabilidade do material.

O cálculo da absorção de água por imersão (A_a) é dado pela Equação (22).

$$A_a = \frac{m_{sat} - m_{seca}}{m_{seca}} * 100 \quad (22)$$

Em que m_{sat} é massa saturada e M_{seca} é a massa seca.

Já o índice de vazios pode ser calculado pela Equação (23).

$$I_v = 1 - \frac{m_{seca}}{m_{sat}} \quad (23)$$

Em que I_v é o índice de vazios, m_{seca} é a massa seca e m_{sat} é a massa saturada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

PARTE I - ADSORÇÃO

4.1 Caracterização do adsorvente

4.1.1 Análise de área superficial

A partir da fisissorção de nitrogênio foi possível determinar algumas propriedades do pó de rocha granítica, sendo elas a área específica (S_0) de $1,514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros (V_p) de $0,00515 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros (d_m) de $6,8 \text{ nm}$. Almeida (2022) obteve em seus estudos com pó de rocha granítica valores de S_0 e V_p iguais a $1,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,007 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Já Siqueira *et al.* (2020) encontrou o valor para a área superficial de $1,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto Barbosa (2017) encontrou um resultado de $5,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para resíduos finos de rocha granítica. Nota-se que os resultados encontrados no estudo estão de acordo com a literatura, sendo que a variabilidade das características das rochas graníticas podem ser atribuídas conforme o local de extração, interferindo assim em suas propriedades.

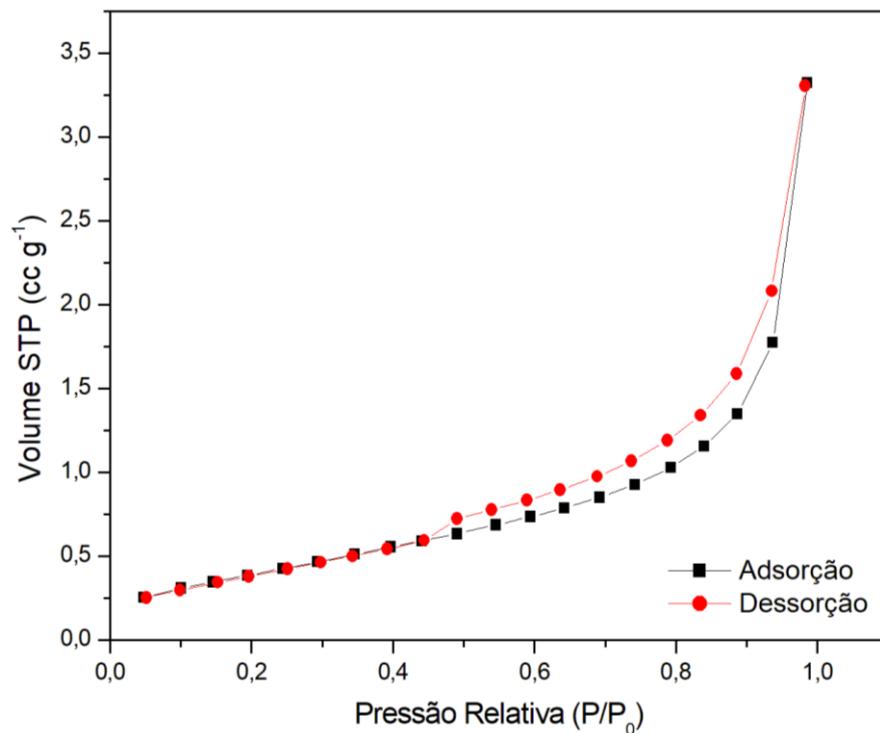
A porosidade das partículas interfere em sua área superficial, e conseqüentemente, quando maior a quantidade de microporos, maior a área superficial específica do material (SING, 1982). Em teoria, o aumento da área superficial favorece o processo de adsorção, e por isso é interessante a análise deste parâmetro. Para adsorventes tradicionais, como por exemplo do carvão ativado, a área superficial específica varia de 800 a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BANSAL *et al.*, 2005), demonstrando assim que o PRG possui baixa área superficial.

Entretanto, outros adsorventes considerados alternativos utilizados na remoção de corante que também apresentaram baixa área superficial específica demonstraram potencial de utilização com adsorvente, como no trabalho de Locatelli *et al.* (2023) com casca de aipim ($1,430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e de Calciolari *et al.* (2022) com casca de café ($0,383 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Isto implica que apesar da importância da área superficial, este fator não é suficiente para determinar a eficiência do processo de adsorção, sendo

necessária a avaliação de outras propriedades químicas, como por exemplo, os grupos funcionais (DUBEY *et al.*, 2021; WORCH, 2021).

Além disso, considerando as características deste material, o pó de rocha granítica pode ser classificado como mesoporoso, visto que o diâmetro médio dos poros está entre 2 nm e 50 nm (SCHEUFELE, 2014). A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o pó de rocha granítica, representada na Figura 8, se assemelha aos tipos IV e V, a qual é característica de materiais mesoporosos. Estas isotermas são semelhantes a de sólidos macroporosos e em pressões mais altas a quantidade adsorvida aumenta de forma abrupta (SING, 1982; ALMEIDA, 2022).

Figura 15 - Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ para o pó de rocha granítica

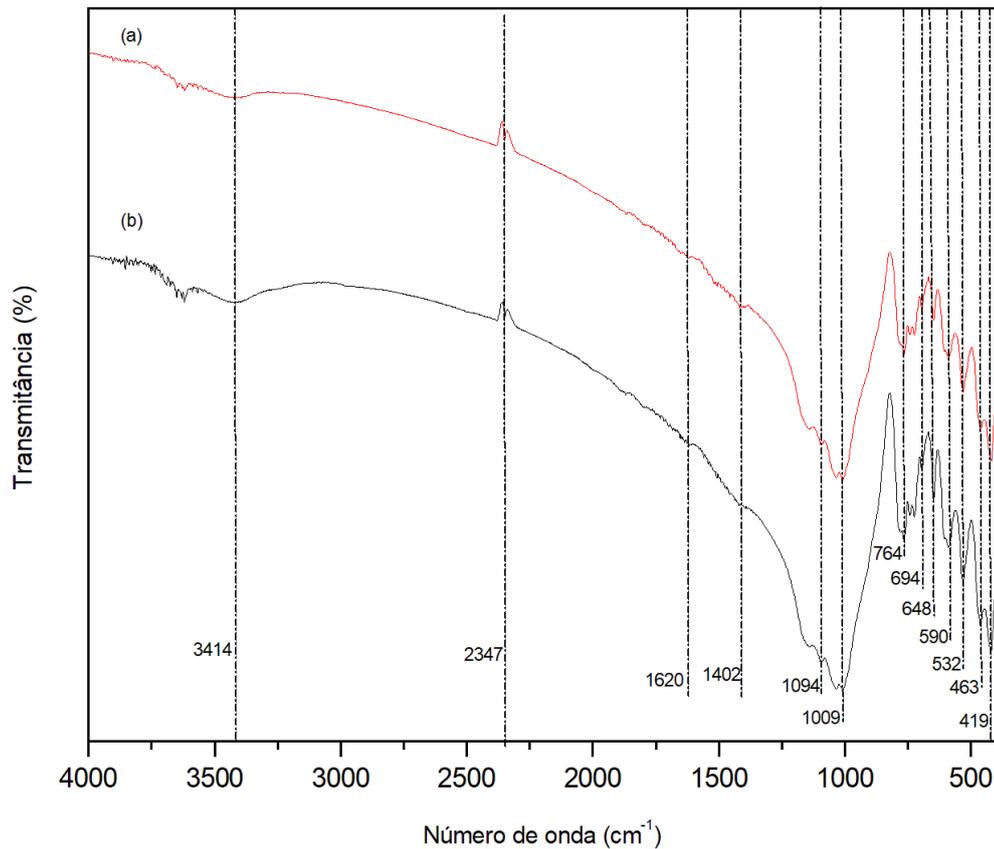


Fonte: Autoria Própria (2023).

4.1.2 FTIR

A interação entre a espécie presentes no adsorvato e no adsorvente deve-se aos grupos funcionais presentes em suas estruturas. A identificação destes grupos funcionais pode facilitar a compreensão de determinados comportamentos no processo de adsorção (SILVA, 2019). Assim, foi realizada a análise de FTIR para o pó de rocha granítica antes e após a adsorção, conforme a Figura 16. Os picos principais foram sinalizados pelas linhas verticais tracejadas na cor preta.

Figura 16 - Espectro FTIR do pó de rocha granítica (a) antes e (b) após a adsorção do corante Basazol Yellow 5G



Fonte: Autoria Própria (2023).

Nota-se que os principais picos podem ser observados por volta de 3400, 1600, 1100 – 1000 e 770 – 400 cm^{-1} . A banda em 3414 cm^{-1} pode ser relacionada a presença do grupo O-H, confirmado pela presença de picos entre 1300 e 1000 cm^{-1} , que representam de ligações do tipo C-O (LOPES *et al.*, 2004). Entretanto, Pavia *et al.* (2015) relata que bandas próximas de 3400 cm^{-1} também são características do grupo N-H (EVORA *et al.*, 2002), dificultando assim a atribuição a determinado grupo (O-H ou N-H) devido aos picos dos grupos estarem na mesma região, podendo corresponder a sua forma livre ou a sobreposição de ambos (ALMEIDA, 2022).

Vibrações entre 2000-1500 cm^{-1} geralmente correspondem ligações duplas (MOHAMED *et al.*, 2017; ALMEIDA, 2022). Os picos entre 1680-1600 cm^{-1} indicam a presença de ligações C=C de alcenos (LOPES *et al.*, 2004), enquanto vibrações entre 1600-1450 cm^{-1} implicam em anel aromático (PAVIA *et al.*, 2015). Além disso, é característico para rochas graníticas que picos próximos de 1630 cm^{-1} sejam atribuídos a ligação Si-OH (WAGH *et al.*, 2015).

Segundo Ramírez-Hernández *et al.* (2019), a análise da região entre 1500 a 400 cm^{-1} , denominada também como *fingerprint*, é considerada complexa devido à grande quantidade de picos e vibrações e pode variar conforme a amostra. Por isso, foi analisado comparativamente o PRG em estudo com trabalhos de caracterização amostras de rochas graníticas.

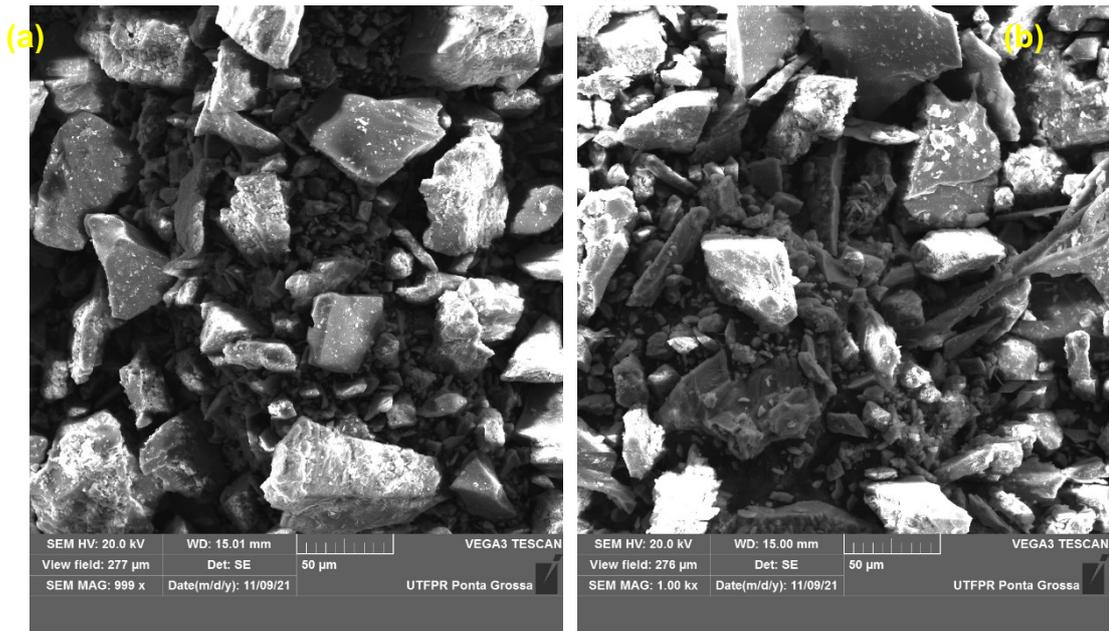
Passaretti *et al.* (2019) também realizaram caracterização FTIR em amostras de resíduo de granito. Os autores relacionaram picos de 1015-1067 cm^{-1} ao estiramento de Si-O. Ademais, foi relatado que picos de 752, 537 e 432 cm^{-1} foram associados ao alongamento Al-O-Al, Al-O-Si e deformação Si-O-Si, respectivamente, valores os quais foram próximos aos encontrados na amostra em estudo. Os resultados encontrados são reforçados por Ahmed *et al.* (2020), no qual também mencionam que a adsorção de íons fosfato foi atribuído ao grupo ativo Si-O do pó de rocha granítica. Apesar de não ter acesso a estrutura molecular do corante Basazol Yellow 5G, supõem-se que a adsorção entre o sistema corante-PRG ocorreu pelo grupo ativo Si-O.

Nota-se também que os espectros resultantes para o FTIR para o PRG e para o PRGA são muito semelhantes, implicando que não há muitas alterações na estrutura do material decorrentes do processo de adsorção. Este resultado é positivo, visto que o pó de rocha granítica mantém suas características originais e demonstra robustez do material a determinados processos.

4.1.3 MEV e EDS

A análise morfológica do pó de rocha granítica antes e após a adsorção foi realizada por meio do MEV-EDS com ampliação de 1000 vezes e pode ser visualizada na Figura 17.

Figura 17- MEV do pó de rocha granítica (a) antes e (b) após a adsorção do corante Basazol Yellow 5G

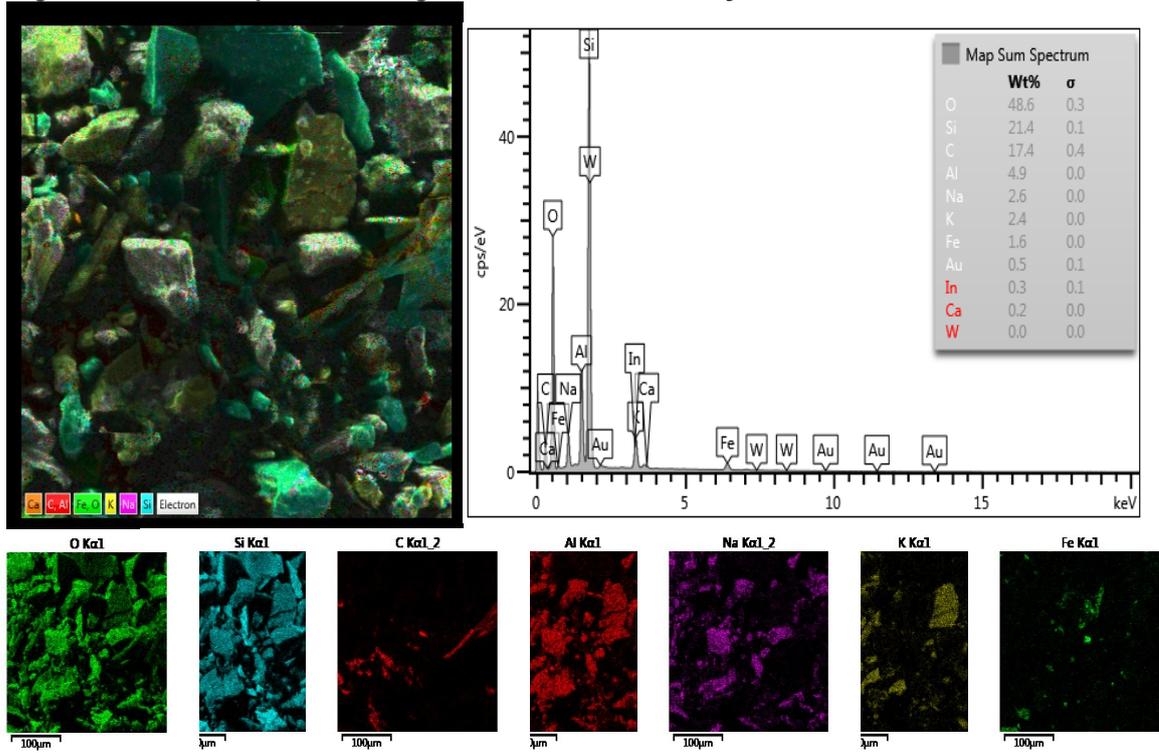


Fonte: Autoria Própria (2023).

Nota-se que para ambas as amostras o material apresenta grãos de dimensões variadas e com formatos irregulares, sem tendência esférica ou lamelar, semelhante a pequenos pedriscos. Tais características também podem ser observadas no trabalho de Almeida (2022) para amostra de pó de rocha granítica. Além disso, visualmente não é possível verificar grandes diferenças promovidas pela adsorção do corante na superfície da amostra, corroborando com os resultados obtidos no ensaio de FTIR.

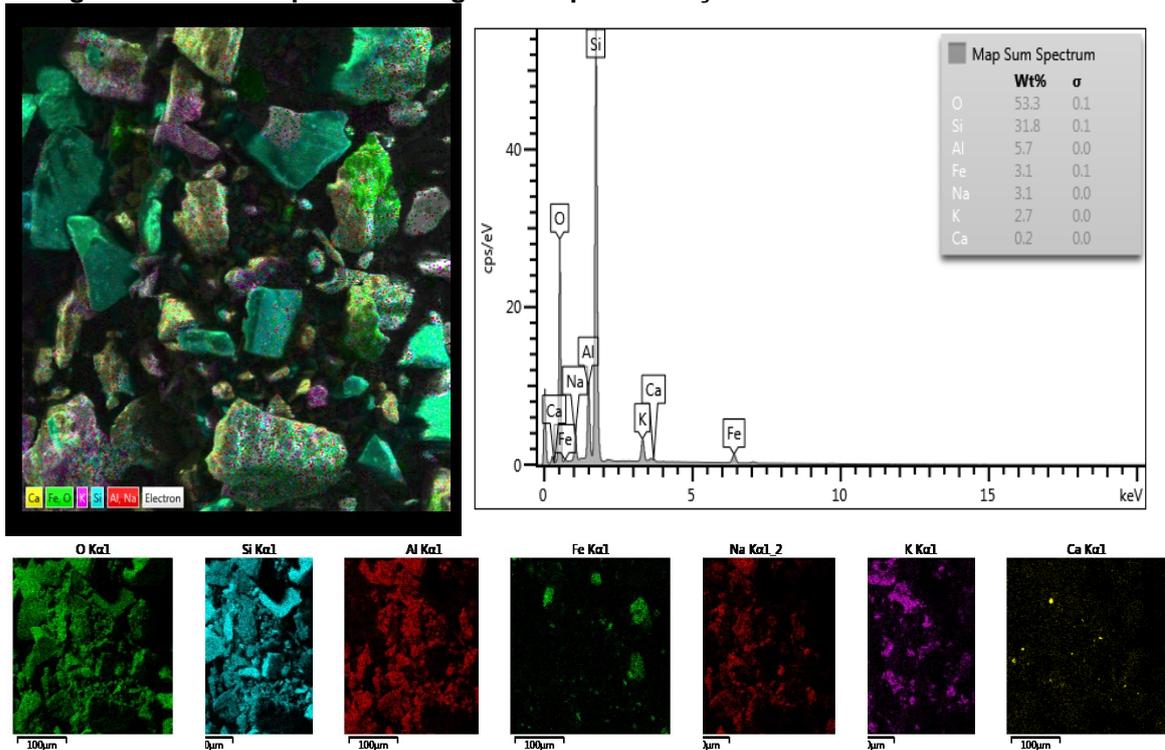
As Figuras 18 e 19 apresentam os resultados do EDS, bem como os respectivos quantitativos da composição do PRG e do PRGA. Os quadros coloridos na parte inferior apresentam em detalhe os principais elementos separadamente da amostra.

Figura 18 - EDS do pó de rocha granítica antes da adsorção do corante Basazol Yellow 5G



Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 19 - EDS do pó de rocha granítica pós adsorção do corante Basazol Yellow 5G



Fonte: Autoria Própria (2023).

Quanto a composição do PRG antes e após a adsorção, nota-se que há heterogeneidade de elementos e que as amostras são constituídas principalmente por Oxigênio (O), Silício (Si) e Alumínio (Al), os quais juntos compreendem a mais de 70% do total. Estes elementos estão presentes principalmente em forma de óxidos, como pode ser verificado posteriormente no ensaio de Fluorescência de Raio X (FRX). A composição do PRG é similar a comumente encontrada para granitos (ALMEIDA, 2022), visto que o material em estudo é um subproduto oriundo deste tipo de rochas.

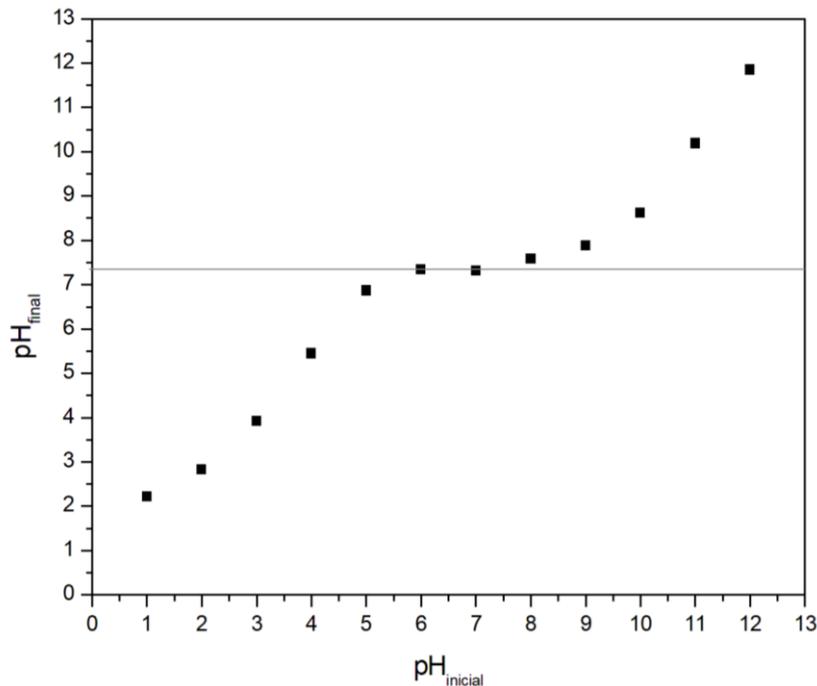
Em comparativo, as amostras de PRG e PRGA possuem composição similar, sem alterações significativas pela presença do corante após a adsorção. Este resultado é positivo visto que a aderência do corante não implica na incorporação de elementos potencialmente nocivos ao material e viabiliza a utilização do mesmo posteriormente, como por exemplo, em argamassas. O aparecimento de carbono para a amostra do PRG deve-se a fita de carbono utilizada na análise.

Pode-se considerar que o EDS fornece uma estimativa dos elementos presentes nas amostras compatível, sendo possível realizar o comparativo com o ensaio de FRX. As divergências nos percentuais encontrados podem ser atribuídas ao fato de a análise ser realizada em uma pequena porção da amostra total.

4.1.4 Ponto de Carga Zero

O pH_{PCZ} foi determinado pela média aritmética dos pontos em que o pH_{final} manteve-se estável. O ponto de carga zero do pó de rocha granítica foi de 7,41 e está disposto na Figura 20.

Figura 20 - Ponto de carga zero para o pó de rocha granítica



Fonte: Autoria Própria (2023).

Com base na FISPQ (SOLENIS, 2017), sabe-se que o corante *Basazol Yellow 5G* é um corante catiônico, e, portanto, a remoção do adsorvato em questão é mais favorável em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} . Isto ocorre em razão da superfície do adsorvente estar com cargas negativas nestas condições e assim possui uma propensão maior de adsorver cátions (carga positiva), devido a atração eletrostática entre o adsorvente e o grupo catiônico da solução (DEOLIN, 2013).

O pH_{PCZ} é muito utilizado na análise de processos de adsorção pois é um indicativo sobre os valores de pH da solução em que a superfície do adsorvente pode se apresentar carga nula (neutra), negativa ou positiva (SILVA, 2019) e assim facilitar a determinação do pH que favoreça a adsorção. Assim, valores de pH acima de 7,41 são teoricamente mais propícios para a remoção do corante pelo pó de rocha granítica. Entretanto, visando um menor gasto energético e a mínima adição de outros reagentes, optou-se por verificar se a diferença de remoção entre os diferentes valores de pH justificariam a adição de ácido e base para o ajuste de pH.

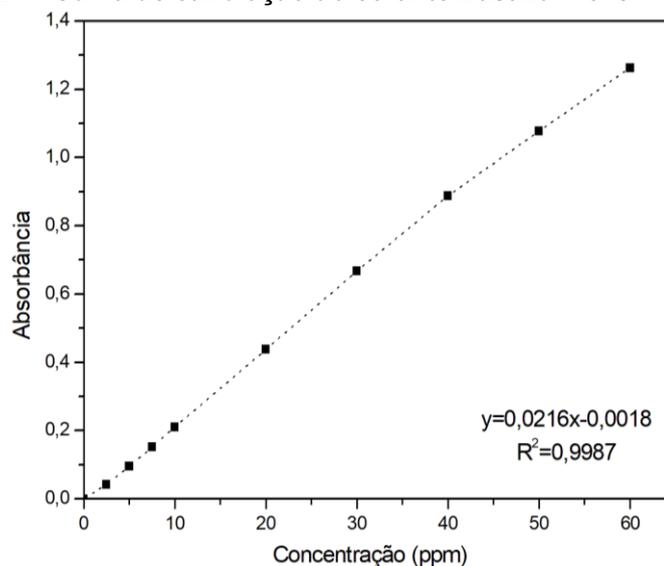
4.2 Testes preliminares

4.2.1 Curva de Calibração

A curva de calibração foi determinada por meio de leituras em espectrofotômetro UV-Vis de soluções padrões de corante Basazol *Yellow* 5G (0 a 60 mg L⁻¹), no comprimento de onda 419 nm. O coeficiente de determinação foi de 0,9987, demonstrando que a Equação (24) é adequada para a determinação das concentrações de corante nos experimentos realizados no estudo. A absorbância é dada pelo eixo das abcissas e a concentração da solução pelo eixo das ordenadas, conforme apresentado na Figura 21.

$$y = 0,0216x - 0,0018 \quad (24)$$

Figura 21 - Curva de calibração do corante Basazol *Yellow* 5G (419 nm)

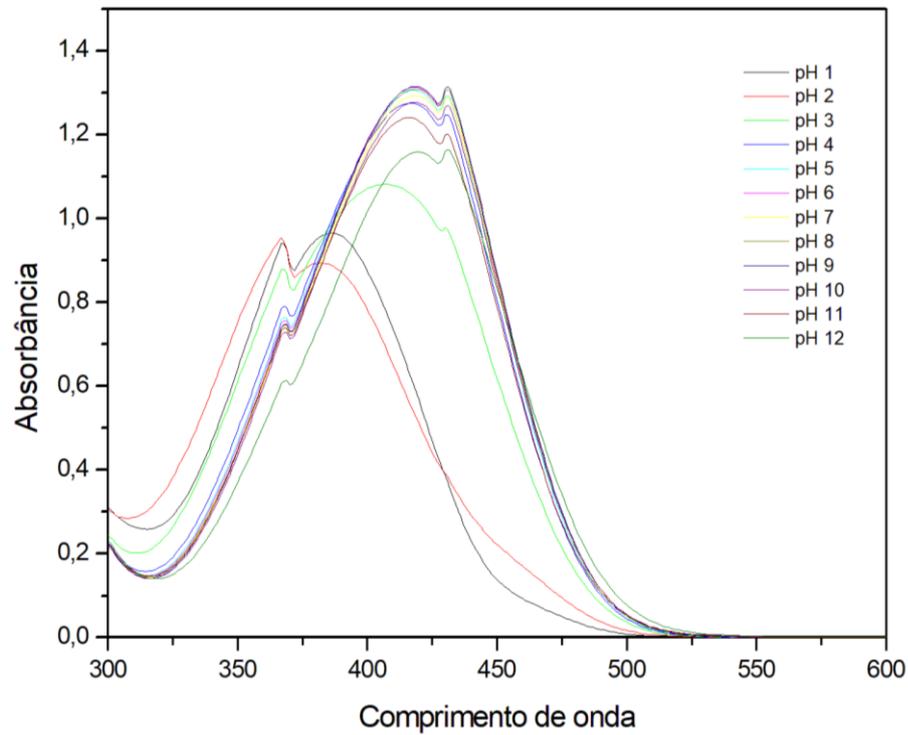


Fonte: Autoria Própria (2023).

4.2.2 Teste de pH na Banda de Absorção

O teste foi realizado com o intuito de verificar se a variação do pH provoca deslocamento da banda de absorção do corante em estudo, ou seja, altera o comprimento de onda (λ) característico. Para isso, amostras da solução sintética de corante foram ajustadas na faixa de pH de 1 a 12 e após 24 horas em repouso foram realizadas varreduras no espectrofotômetro UV-Vis nos comprimentos de 300 a 550 nm. Os resultados encontrados podem ser observados na Figura 22.

Figura 22 - Influência do pH na banda de absorção



Fonte: Autoria Própria (2023).

A partir da análise dos espectros, foi possível verificar que houve deslocamento da banda de absorção conforme determinada faixa de pH, conforme demonstrado na Tabela 7. Pode-se destacar que na faixa de pH entre 4 e 12, o comprimento de onda é dado em torno de 419 nm. Estes resultados foram utilizados para a leitura no modo fotométrico nos demais testes, observando o comprimento característico conforme o pH em estudo. A diminuição da absorbância no pH 1, pH 2, pH 3, pH 11 e pH 12 podem ser justificados pela diluição das amostras devido a adição de alíquotas de ácido ou base para o ajuste do pH.

Tabela 7 - Influência do pH na banda de absorção	
Faixa de pH	Comprimento de onda (nm)
1	387
2	390
3	411
4 – 9	419
10	417
11	414
12	419

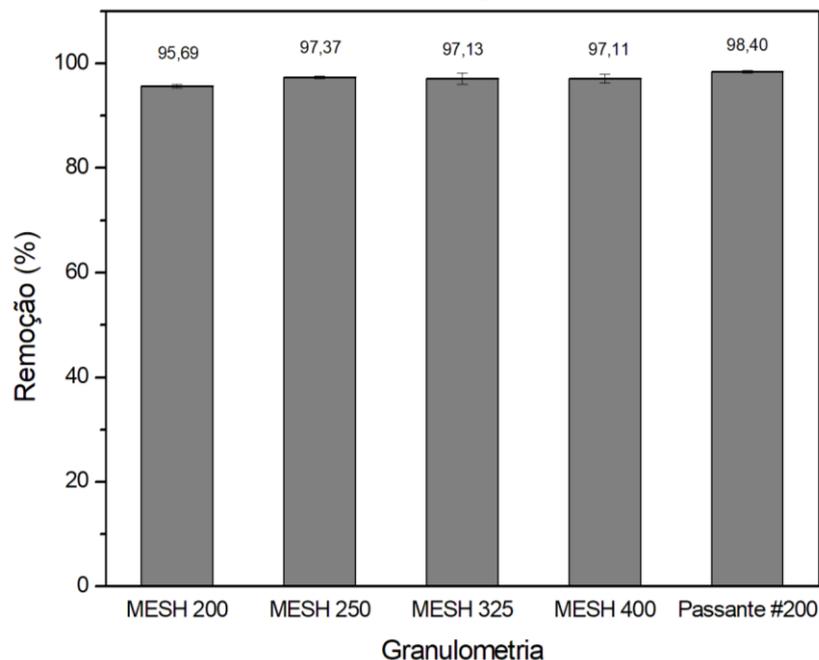
Fonte: Autoria Própria (2023).

4.2.3 Teste de influência da granulometria

O experimento consistiu em analisar o material retido nas peneiras de 200, 250, 325, 400 mesh e da mistura destes em solução com pH 7. A remoção obtida pode ser observada na Figura 23.

A partir dos resultados, verifica-se que houve uma maior remoção de corante Basazol Yellow 5G pelo pó de rocha granítica com material passante de 200 mesh, a qual corresponde a 98,40%. Entretanto, em comparação as outras granulometrias, nota-se que houve uma remoção similar entre todas as faixas analisadas, sem diferenças significativas que justificassem a escolha de uma granulometria específica. Portanto, foi definido que o material passante da peneira de 200 mesh seria utilizado nos testes subsequentes devido ao maior aproveitamento do material, sem descarte de frações granulométricas a partir do passante de 200 mesh.

Figura 23 - Influência da granulometria na remoção do corante Basazol Yellow 5G adsorvido pelo pó de rocha granítica



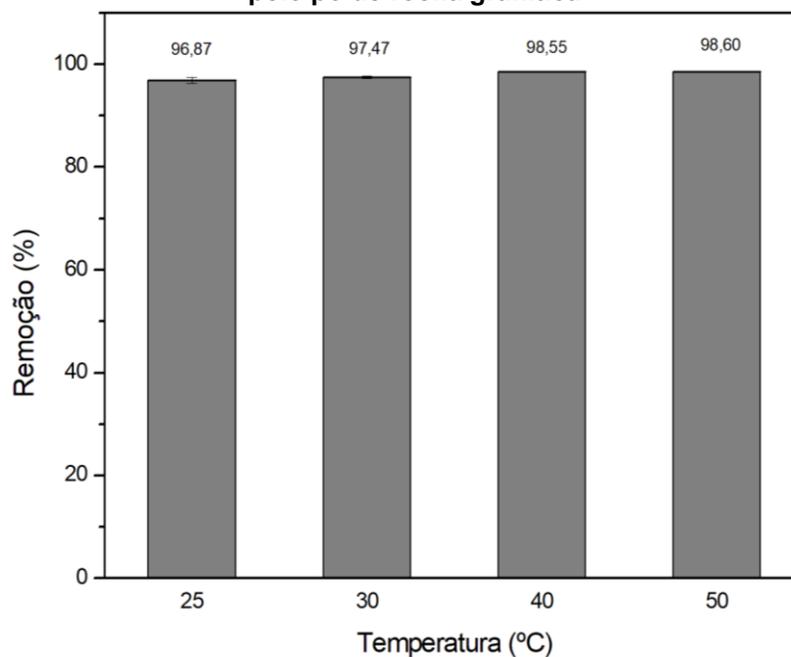
Fonte: Autoria Própria (2023).

4.2.4 Teste de influência da temperatura

O experimento avaliou a influência da temperatura em uma solução de corante com pH 7 nas condições de 25°C, 30°C, 40°C e 50°C. A influência da temperatura na remoção do corante pelo pó de rocha granítica está apresentada na Figura 24.

Pode-se observar que a remoção obtida para 25 °C foi de 96,87%, enquanto para 50 °C a remoção foi de 98,60%. Visto que a remoção do corante Basazol *Yellow* 5G foi semelhante para todas as temperaturas em estudo no tempo de contato de 2 horas, e também visando um menor gasto energético, foi definida a temperatura de 25 °C para os demais experimentos.

Figura 24 – Influência da temperatura na remoção do corante Basazol *Yellow* 5G adsorvido pelo pó de rocha granítica

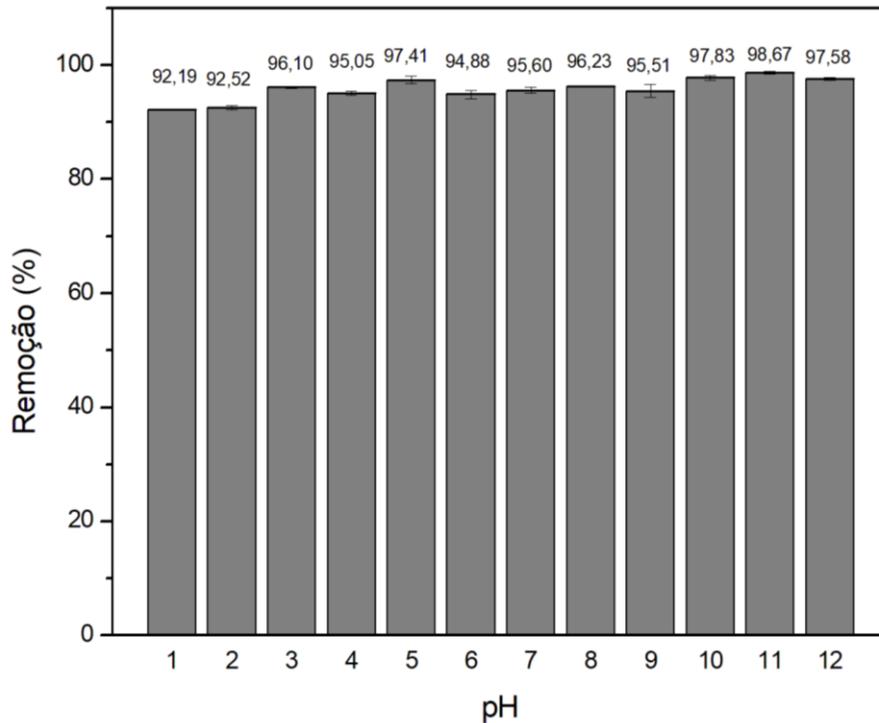


Fonte: Autoria Própria (2023).

4.2.5 Teste da influência do pH

A influência do pH na remoção do corante Basazol *Yellow* 5G pelo pó de rocha granítica foi avaliada na faixa de pH de 1 a 12. A remoção do corante resultante para cada pH pode ser observada na Figura 25.

Figura 25 - Influência do pH na remoção do corante Basazol Yellow 5G adsorvido pelo pó de rocha granítica



Fonte: Autoria Própria (2023).

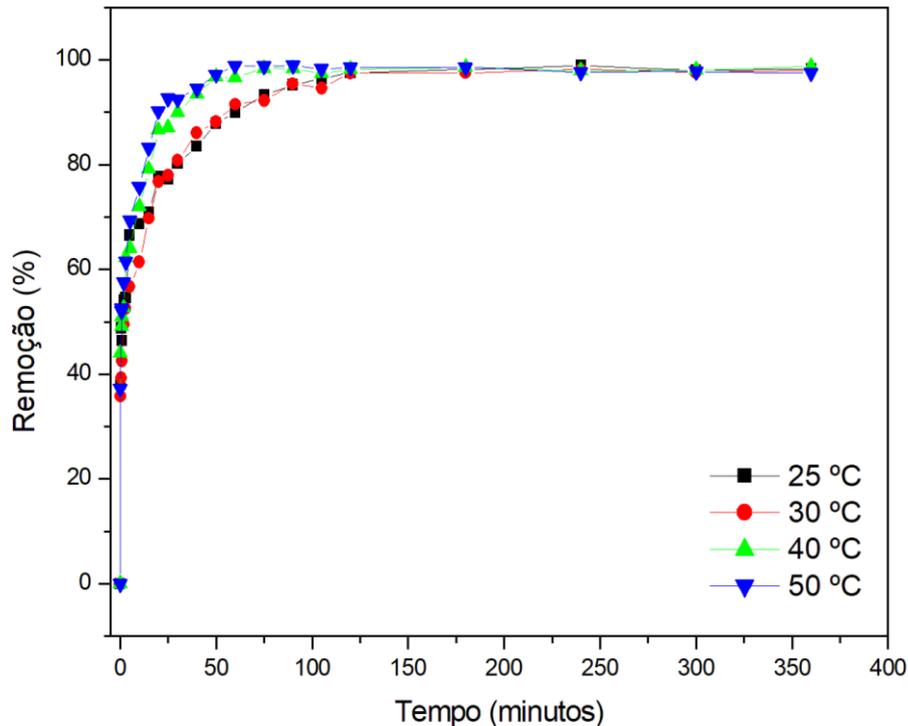
O resultado do ensaio de pH_{pcz} sugere que valores acima do pH 7,41 favorecem a adsorção. Entretanto, observa-se que há uma remoção similar entre os diversos valores de pH, demonstrando que não influencia significativamente este parâmetro dentro das condições testadas. Hawerth (2020) analisou a variação de pH utilizando uma massa 3 vezes menor de pó de rocha granítica em relação a condição testada no presente estudo e obteve que valores mais básicos de pH realmente favorecem a adsorção. Assim, pode-se concluir que a quantidade de massa de adsorvente utilizada interferiu na visualização da influência do pH e propiciou uma adsorção similar entre a faixa de pH analisada.

Assim, considerando os resultados encontrados para a remoção de corante em pH neutro e o valor de pH exigido para descarte do efluente dado pela resolução nº 430 (CONAMA, 2011), foi definido o valor de pH 7 como condição operacional para os testes subsequentes.

4.3 Teste cinético

Os dados cinéticos foram obtidos experimentalmente nas condições de pH 7, agitação de 130 rpm e para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C. O comportamento do sistema pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 - Remoção do corante Basazol Yellow 5G em 25°C, 30°C, 40°C e 50°C pelo PRG



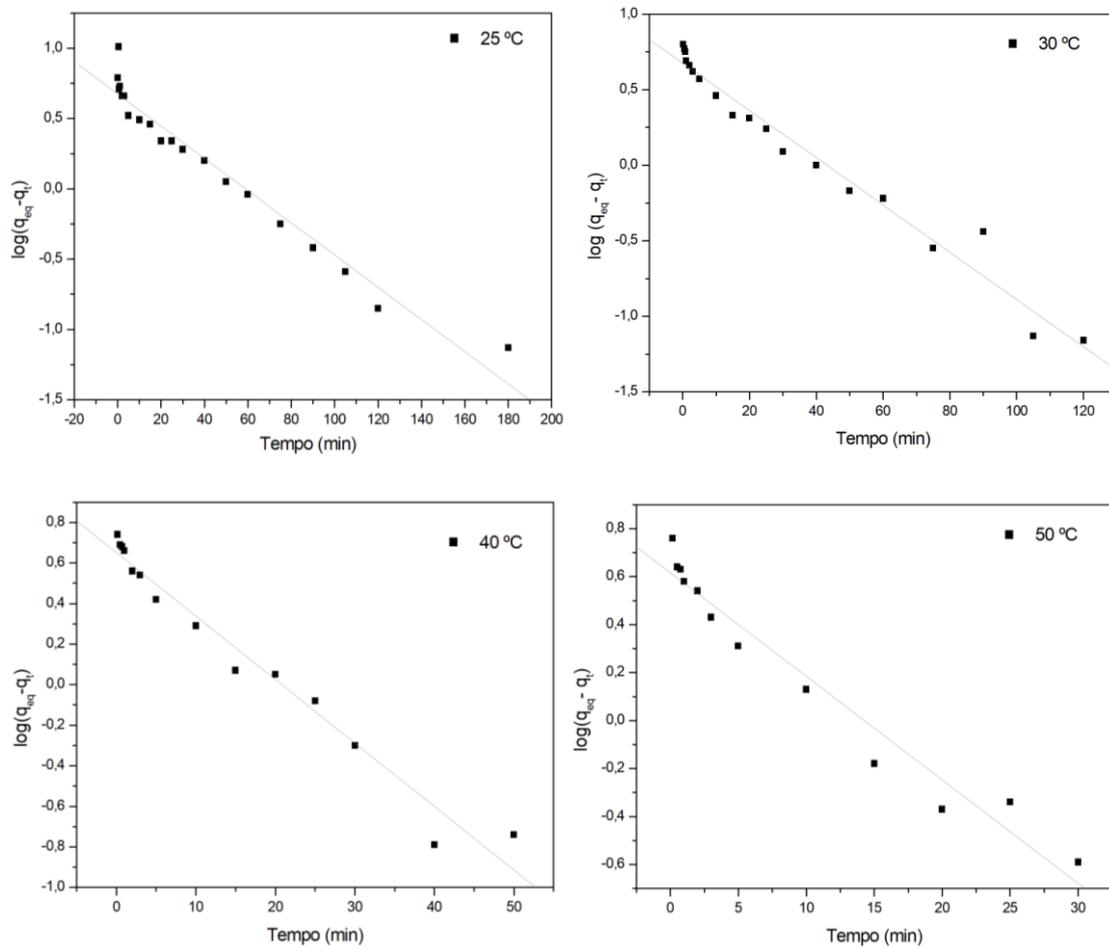
Fonte: Autoria Própria (2023).

Nota-se que a adsorção ocorreu mais rapidamente em temperaturas mais altas, atingindo assim o equilíbrio em um tempo menor. Entretanto, observa-se que a remoção máxima atingida nestas condições é semelhante para todas as temperaturas testadas, diferenciando-se apenas pelo tempo de equilíbrio de cada uma. Além disso, a adsorção ocorreu de forma rápida já nos primeiros instantes, sendo que em 10 minutos a remoção foi de aproximadamente 70% para 25°C, atingindo o equilíbrio em 240 minutos com uma remoção de 98,88%.

Para o estudo da cinética de adsorção, foi realizado o ajuste do modelo cinético de pseudoprimeira ordem, modelo cinético de pseudossegunda ordem e modelo cinético de Elovich aos dados experimentais. Foi utilizado o software Origin 6.0 Demo para os realização dos ajustes lineares nas diferentes temperaturas, e nas Figuras 27

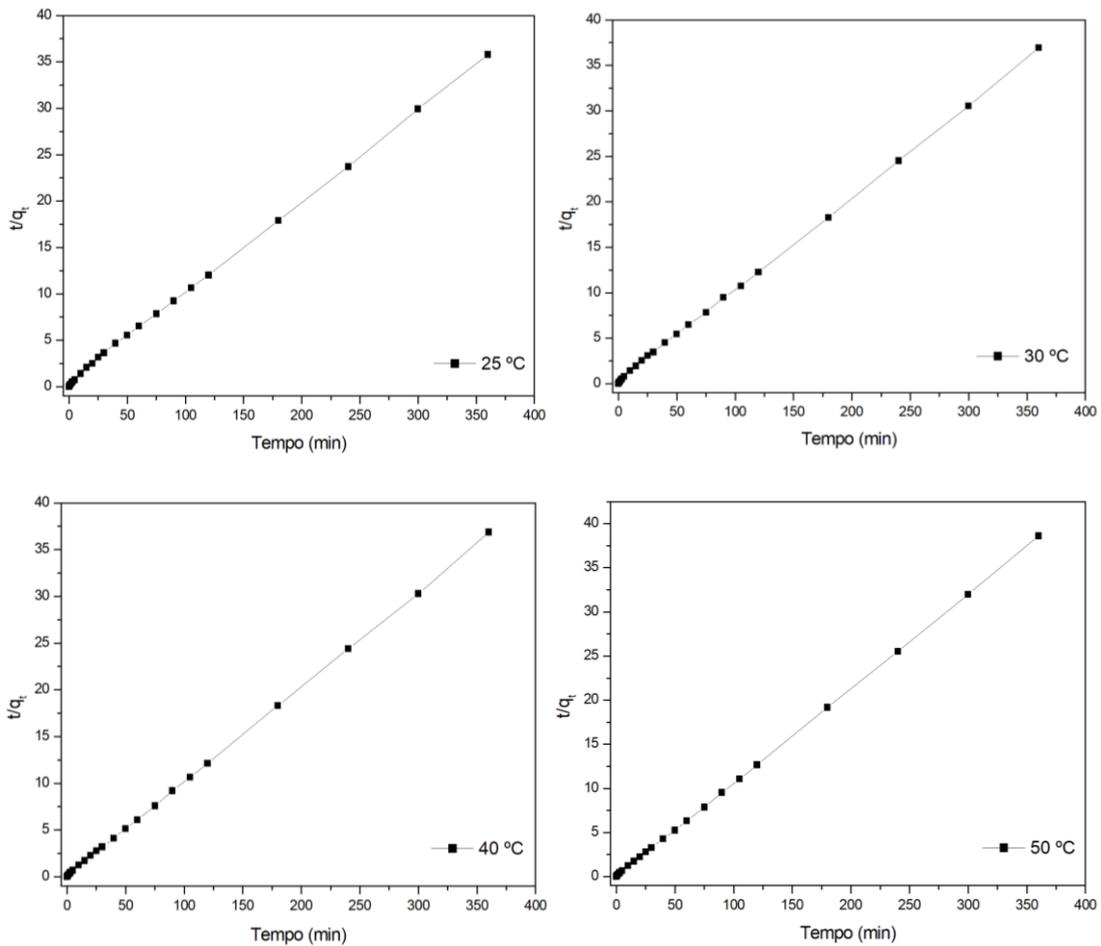
e 28 é possível observar o ajuste para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, respectivamente.

Figura 27 – Ajuste linear do modelo de pseudoprimeira ordem para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C



Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 28 – Ajuste linear do modelo de pseudosegunda ordem para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C



Fonte: Autoria Própria (2023).

Conforme os resultados, pode-se observar que o modelo de pseudosegunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, com R^2 de 0,99 para todas as temperaturas em estudo no ajuste linear, e valores de q_e muito próximos aos dados experimentais. Na Tabela 8 é possível observar os parâmetros de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, de Elovich e os dados experimentais para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50°C.

Tabela 8 - Parâmetros de adsorção para o ajuste linear dos modelos cinéticos.

Modelos Cinéticos	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		25	30	40	50
Pseudoprimeira ordem	q _e (mg L ⁻¹)	1,9993	1,9419	1,9208	1,8546
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0325	0,0371	0,0722	0,0833
	R ²	0,9833	0,9539	0,9699	0,9632
	X ²	0,1233	0,1071	0,0944	0,1008
Pseudossegunda ordem	q _e (mg L ⁻¹)	10,1711	9,8708	9,8691	9,3920
	K ₂ (min ⁻¹)	0,0264	0,0392	0,0990	0,2397
	R ²	0,9995	0,9997	0,9999	0,9999
	X ²	0,2392	0,1791	0,1141	0,1054
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	222,7094	156,2338	843,9453	1069,6420
	β (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1,0709	1,0347	1,1823	1,2505
	q _e (mg L ⁻¹)	10,2297	9,9338	9,3039	8,7065
	R ²	0,9720	0,9690	0,9327	0,9046
	X ²	0,3425	0,3901	0,5135	0,5868
Dados Experimentais	q _e (mg L ⁻¹)	10,1235	9,8534	9,8714	9,3441
	t equilíbrio (min)	240	180	60	40

Fonte: Autoria Própria (2023).

Notou-se que conforme o aumento de temperatura, há um aumento do valor da constante cinética de adsorção de pseudossegunda ordem e conseqüentemente há uma diminuição do tempo necessário para atingir o equilíbrio. Guimarães (2018) avaliou a adsorção com pó de mármore e obteve resultados semelhantes e que o modelo cinético de pseudossegunda ordem também é o que melhor descreve a cinética de adsorção.

Segundo Dohan *et al.* (2006), o aumento da temperatura pode causar a desobstrução dos poros e facilitar a entrada de moléculas de adsorvente maiores. Além disso, corantes básicos, como o Basazol Yellow 5G, apresentam alta substantividade entre o corante e o adsorvente e aumento da difusão das moléculas em temperaturas mais altas (BENKHAYA *et al.*, 2017), conforme observado nos resultados cinéticos.

Ho *et al.* (1998) afirmam que o modelo de pseudossegunda ordem é um indicativo de sorção química, no qual ocorre o compartilhamento de elétrons entre o

adsorvente e o adsorvato. Tal suposição pode ser confirmada pelos resultados da energia de ativação e da análise termodinâmica.

4.3.1 Energia de Ativação

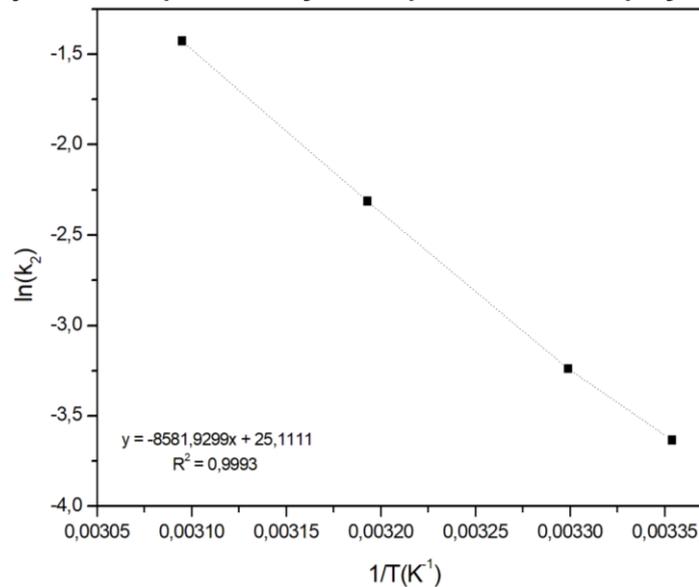
A energia de ativação pode ser determinada pela análise da cinética de adsorção em temperaturas diferentes e permite verificar a ocorrência de um processo de fisissorção ou quimissorção. Este parâmetro é obtido por meio da Equação de Arrhenius. Visto que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, é possível reescrever a equação de Arrhenius (anteriormente descrita na Seção 2.10), conforme a Equação (26).

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (26)$$

Em que k_2 é a constante cinética de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{g}^{-1}$), A é constante de Arrhenius ($\text{g mg}^{-1} \text{g}^{-1}$), E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Os parâmetros A e E_a foram determinados por meio dos coeficientes linear e angular gerados pela reta do gráfico $\ln(k_2)$ versus $1/T$. Foram utilizados os valores de k_2 obtidos no processo de adsorção do pó de rocha com o corante Basazol *Yellow 5G*, descritos na Tabela 8. Além disso, pode-se observar que o comportamento de k_2 altera-se de forma similar conforme a variação da temperatura, ou seja, conforme ocorre o aumento da temperatura, há aumento no valor da constante (k_2). O ajuste linear e a equação estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Ajuste linear para obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius



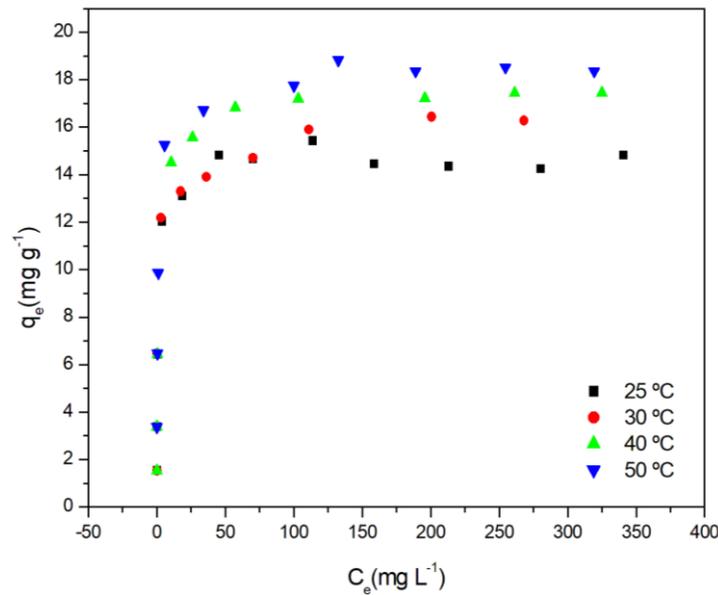
Fonte: Autoria Própria (2023).

Com os resultados obtidos pelo gráfico $\ln(k_2)$ versus $1/T$, foi possível determinar a energia de ativação (E_a) de $71,35 \text{ kJ mol}^{-1}$, com R^2 de $0,9993$, evidenciando a ocorrência de quimissorção. Neste caso, há formação de ligações químicas entre o adsorvente/adsorvato e a adsorção ocorre em monocamada, o que implica que há uma maior dificuldade de recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente (FOGLER, 2009; SEADER *et al.*, 2010). Entretanto, esta característica pode ser interessante na utilização como substituinte do cimento em matriz de cimento Portland pois, possivelmente, não há a ocorrência de dessorção da espécie em estudo.

4.4 Teste de equilíbrio

A partir da variação da concentração inicial do corante Basazol Yellow 5G foi possível avaliar o equilíbrio de adsorção. As isotermas de equilíbrio foram geradas por meio da relação de grandeza entre a quantidade de corante na fase sólida (q_e) e a fase líquida (C_e), como pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Basazol Yellow 5G pelo pó de rocha



Fonte: Aatoria Própria (2023).

A partir dos resultados obtidos, nota-se que o comportamento da curva foi similar para todas as temperaturas, no qual o q_e apresentou um aumento gradual em relação a C_e até certo momento em que se estabilizou, mantendo-se linear, por volta de 50 a 350 mg L^{-1} . Este tipo de comportamento é comum quando há ocorrência de adsorção em monocamada (FUNGARO *et al.*, 2006).

Os modelos lineares de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio, no quais os valores dos respectivos modelos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Ajuste linear dos dados experimentais aos modelos de isoterma de equilíbrio.

Parâmetros		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	q_{\max}	14,6003	16,6808	17,5156	18,5213
	K	2,1183	0,2665	0,5124	0,7039
	R^2	0,9992	0,9997	0,9999	0,9997
	X^2	0,2483	0,1889	0,054	0,1064
Freundlich	K_f	2,0241	2,0719	2,1307	2,3890
	N	4,4096	4,5229	4,2541	5,3490
	R^2	0,8844	0,8831	0,8567	0,9024
	X^2	0,1572	0,1638	0,2008	0,1157

Fonte: Aatoria Própria (2023).

Como observado na Tabela 9, os valores de n_F para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C foram superiores a 1, ou seja, demonstra-se a ocorrência de uma adsorção favorável, isto porque quanto maior o valor de n_F , a interação entre o adsorvente e o adsorvato é mais forte (DELLE-SITE, 2001; NASCIMENTO, 2014).

Além disso, nota-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais em todas as diferentes temperaturas estudadas em comparação ao modelo de Freundlich. Este modelo baseia-se na hipótese de que as moléculas adsorvidas na superfície do material adsorvente organizam-se de tal forma que conforme ocorre a adsorção das moléculas, há a formação uniforme de uma monocamada recobrando a superfície (HO *et al.*, 1998). Assim, os resultados do teste de equilíbrio demonstram-se coerentes, visto que a ocorrência de monocamada é característico de adsorção química (SCHEUFELE, 2014), como indicado anteriormente pelo teste cinético e pelo valor da energia de ativação.

Em relação aos parâmetros, o valor de q_{max} aumentou conforme o aumento da temperatura, implicando que a capacidade máxima de adsorção é maior em temperaturas mais elevadas para o sistema formado entre o corante Basazol Yellow 5G e o PRG. Isto pode estar relacionado ao aumento da taxa de difusão do adsorvato na camada limite causado pelo aumento da temperatura, implicando em uma menor viscosidade da solução, como também à modificações no estado de equilíbrio da adsorção conforme a espécie presente no fluido, resultante da elevação da temperatura (DOGAN *et al.*, 2006).

Segundo Giles *et al.* (1973), a isoterma de adsorção para o PRG pode ser classificada como isoterma do tipo L. Este tipo de curva possui uma inclinação acentuada no início devido à disponibilidade de sítios e vai diminuindo constantemente conforme há o aumento da concentração. Isto ocorre porque os sítios ativos livres tornam-se mais escassos devido ao progressivo recobrimento da superfície.

O autor Ahmed *et al.* (2020) em seus estudos sobre adsorção com resíduos de rocha granítica, obteve também que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. Além disso, o valor de capacidade máxima de adsorção para 25 °C encontrado pelo autor foi de 14,92 mg g⁻¹, similar ao obtido no presente estudo.

4.5 Estudo termodinâmico

A avaliação da cinética de adsorção em diferentes temperaturas viabiliza a determinação dos parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção, dentre eles a entalpia (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e entropia (ΔS°), e com isso melhor compreensão do mecanismo envolvido e a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

Para isso, foram utilizados os dados cinéticos na adsorção do corante Basazol Yellow 5G pelo pó de rocha para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C. Para a determinação das constantes de equilíbrio (k_d), foram utilizados os dados de C_{eq} e q_{eq} obtidos a partir da Figura 26. Com base no teste de equilíbrio, a adsorção ocorreu em monocamada. O ajuste linear foi realizado utilizando as equações descritas na seção 2.10.

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Basazol Yellow 5G pelo PRG

T (°C)	k_d	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
25	5,30	-4,14		
30	6,07	-4,54		
40	10,29	-6,07	37,06	-137,75
50	16,29	-7,50		

Fonte: Autoria Própria (2023).

Os valores negativos da energia de Gibbs (ΔG°) indicam que a adsorção ocorreu de forma espontânea, implicando que valores mais negativos indicam que há uma maior facilitação para ocorrência da remoção do poluente (GUO *et al.*, 2011; ALVES, 2013). Além disso, Zhang *et al.* (2011) afirma que o aumento do ΔG° com o acréscimo da temperatura indica que em temperaturas menores a adsorção é mais favorável. Considerando os resultados obtidos, nota-se que os valores de ΔG° tornam-se mais negativos conforme ocorre o acréscimo da temperatura, indicando uma maior espontaneidade do processo para as temperaturas mais elevadas.

A variação de entalpia (ΔH°) viabiliza a determinar se o processo é endotérmico, se o valor for positivo, ou se o processo é exotérmico, se o valor for

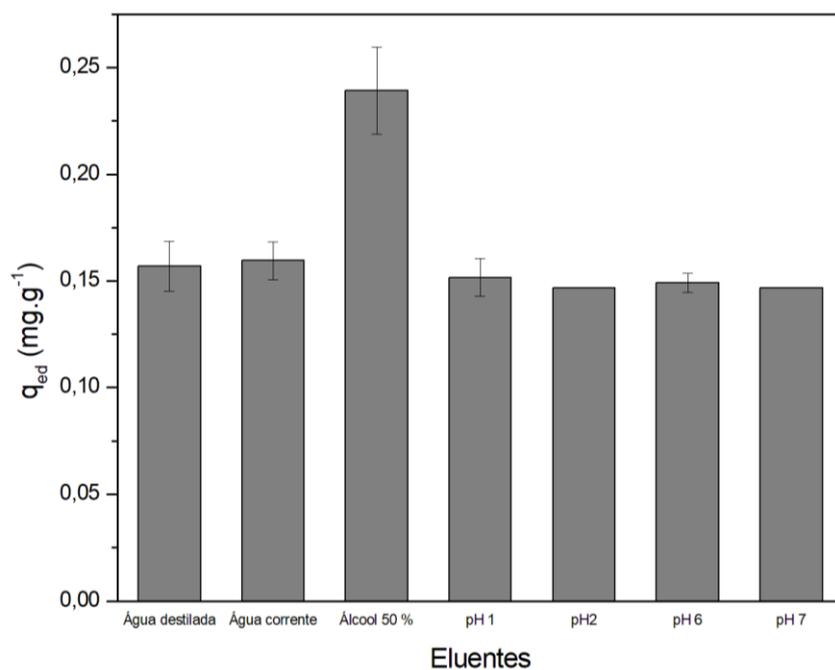
negativo. Considerando que o valor de ΔH° foi positivo, o processo de adsorção pode ser dado como endotérmico, o que vai de encontro com os resultados obtidos nos testes anteriores, em que há, por exemplo, uma maior capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, como observado na Tabela 9. O fenômeno endotérmico se caracteriza pelo maior número de sítios ativos disponíveis para ocorrência da adsorção e na diminuição da espessura da camada limite próxima do material adsorvente com o aumento da temperatura, implicando em uma menor resistência à transferência de massa do adsorvato na camada limite (MEENA *et al.*, 2008). No estudo de Keum (2002), o autor também observou o comportamento endotérmico do granito na adsorção de urânio.

Já a variação de entropia (ΔS°) está relacionada à desordem do sistema. Visto que o valor encontrado foi negativo ($\Delta S^\circ = -137,75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), significa uma diminuição na aleatoriedade do sistema, o que pode estar relacionado com a diminuição no grau de liberdade na interface sólido/solução durante a adsorção (PIGATTO, 2018).

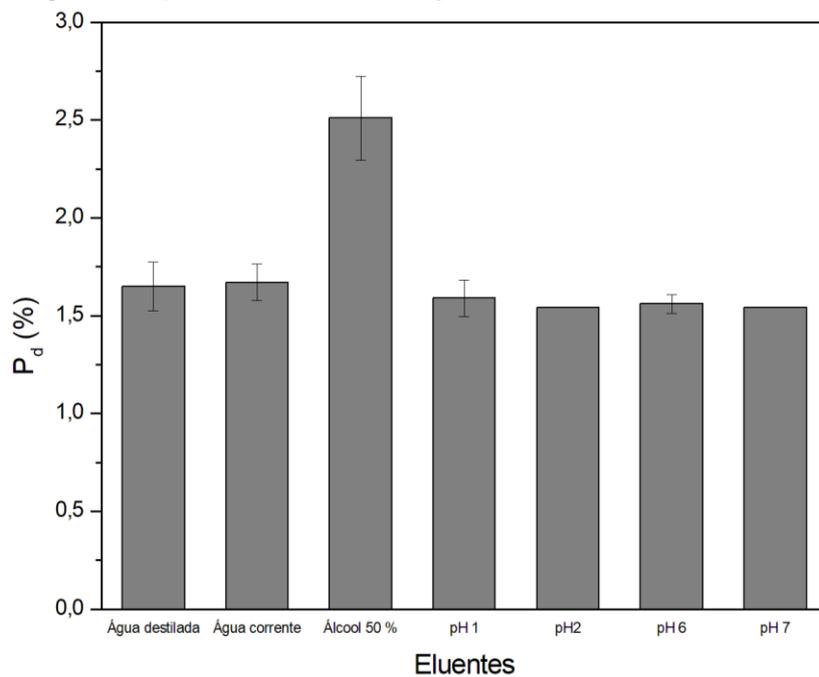
Portanto, conforme os resultados obtidos pela análise termodinâmica e na análise da energia de ativação, o processo é endotérmico, espontâneo e de natureza química.

4.6 Teste de dessorção

O ensaio de dessorção foi realizado a fim de avaliar a capacidade de recuperação do corante Basazol *Yellow* 5G. A quantidade de corante adsorvida no pó de rocha granítica era de aproximadamente $9,53 \text{ mg g}^{-1}$. Os resultados referentes à quantidade dessorvida de corante e o percentual de dessorção estão apresentados na Figura 31 e 32, respectivamente.

Figura 31 - Quantidade de corante Basazol Yellow 5G desorvido.

Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 32 - percentual de desorção do corante Basazol Yellow 5G

Fonte: Autoria Própria (2023).

Eluentes com pH considerados desfavoráveis para o processo de adsorção possuem tendência de favorecer a ocorrência da dessorção (SCHEUFELE, 2014). Conforme o resultado do ponto de carga zero, valores abaixo do pH_{pcz} , ou seja, abaixo do pH 7,41, beneficiariam, portanto, este processo. Entretanto, a porcentagem de dessorção para valores de pH 1 e 2 foram baixas (1,59% e 1,54%, respectivamente). Além disso, foram muito similares as porcentagens resultantes para os eluentes próximos do pH_{pcz} , os quais foram de 1,56% para pH 6 e 1,54% para pH 7, demonstrando que neste caso não há um favorecimento da adsorção possivelmente pela ocorrência de ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente. O mesmo comportamento foi observado em relação à água destilada e à água corrente, o que pode ser atribuído aos valores de pH próximos a neutralidade.

Em relação à dessorção promovida pelo álcool etílico 50% (v/v), nota-se que foi o que apresentou maior taxa de dessorção em relação aos demais eluentes, porém ainda foi pequena, sendo esta de 2,51% ($q_{ed} = 0,23 \text{ mg g}^{-1}$). A ligeira maior capacidade de dessorção do álcool etílico pode ter sido propiciada pela capacidade de solventes orgânicos adentrarem em sítios na superfície do adsorvente e promoverem a dessorção do adsorvato mais facilmente pelo baixo peso molecular e pela alta hidrofobicidade (LU, 2011).

Assim, os resultados demonstram a baixa capacidade de recuperação do corante para os eluentes testados e evidencia a ocorrência de adsorção química entre o sistema formado pelo pó de rocha granítica e o corante Basazol *Yellow* 5G, beneficiando o uso posterior do PRGA em argamassas por não haver fácil desprendimento do corante.

PARTE II – EFLUENTE INDUSTRIAL

4.7 Efluente industrial

O efluente industrial utilizado foi doado por uma empresa de embalagens de polpa moldada localizada na região dos Campos Gerais/PR. O efluente tinha em sua composição o corante Basazol *Yellow* 5G, o mesmo utilizado nos testes realizados anteriormente no formato de efluente sintético.

4.7.1 Caracterização do Efluente Bruto

Inicialmente foram determinados os valores de pH, condutividade elétrica, DBO, DQO, COT, sólidos sedimentáveis e surfactantes para o efluente bruto. Os valores estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização do efluente bruto	
Parâmetro	Efluente Bruto
pH	6,28
Condutividade elétrica (mS.cm⁻¹)	4,22
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg.L⁻¹)	1550
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg.L⁻¹)	5177
Carbono Orgânico Total (COT) (mg.L⁻¹)	523
Sólidos Sedimentáveis (mL.L⁻¹)	2
Surfactantes	<0,5

Fonte: Autoria Própria (2023).

Com base nos resultados da caracterização do efluente bruto, nota-se que a condutividade elétrica do efluente é suficiente para a realização da etapa de eletrocoagulação. Considerando que a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à condutividade elétrica, o aumento da capacidade de condução proporciona uma maior probabilidade de ocorrência de reações no meio, favorecendo a eletrocoagulação (CERQUEIRA, 2006).

Autores como Souza (2016) e Tomassoni *et al.* (2019) obtiveram condutividades de 6,42 mS.cm⁻¹ e 5 mS.cm⁻¹ para os efluentes coloridos, constatando ser suficiente para a aplicação do processo de eletrocoagulação. Schneider (2022) obteve valores ainda mais baixos de condutividade (0,73 mS.cm⁻¹) e também obteve resultados positivos com esse método de tratamento. Portanto, o valor de condutividade do efluente em estudo indicou que havia condução de corrente suficiente sem a necessidade de adição de produtos químicos.

O pH do efluente bruto apresentou valor próximo à neutralidade, além de apresentar valores dentro da faixa exigida pelos órgãos ambientais (pH entre 5 à 9). Visto que o estudo da adsorção em efluente sintético foi realizada em pH neutro e para a eletrocoagulação é interessante trabalhar nesta faixa para minimizar a corrosão

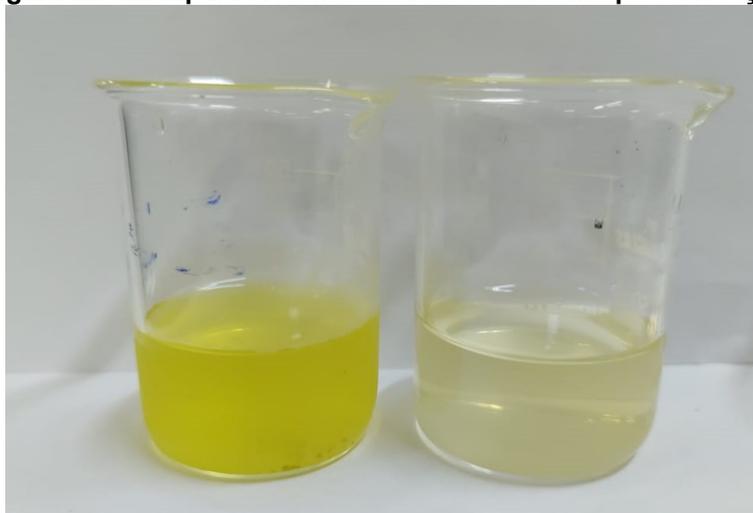
dos eletrodos, não foi necessário realizar o ajuste do pH do efluente para a aplicação dos tratamentos propostos.

Já em relação à DBO, nota-se que a mesma possui valor acima dos 120 mg.L⁻¹ previstos pela Resolução nº 430/2011 da CONAMA. Além disso, a relação DQO/DBO é de 3,34, indicando que a fração biodegradável é intermediária e seriam necessários ensaios para verificar se a utilização de tratamento biológico seria suficiente (VON SPERLING, 2014). Entretanto, neste estudo optou-se por avaliar o desempenho do tratamento via eletrocoagulação, adsorção e a associação destes dois meios de tratamento para o efluente.

4.7.2 Tratamento do efluente industrial

Primeiramente, foi realizado o tratamento do efluente via adsorção com o efluente industrial, o qual consistiu em aplicar as condições definidas nos testes em efluente sintético, sendo estas, temperatura de 25 °C e agitação de 130 rpm. As amostras permaneceram no shaker por 4 horas e na sequência foram caracterizadas para comparativo com o efluente bruto. Na Figura 33 é possível visualizar a diferença entre o efluente bruto e o efluente pós adsorção com o pó de rocha granítica, no qual é possível notar visualmente que houve atenuação de coloração amarela característica do efluente, porém ainda permanecendo com aspecto turvo.

Figura 33 - Comparativo efluente bruto e efluente pós adsorção



Fonte: Autoria Própria (2023).

Paralelamente, foi montado o sistema (Figura 34) para a aplicação da eletrocoagulação utilizando uma fonte de corrente contínua e eletrodos de alumínio. A tensão aplicada foi de 20 V e a corrente foi ajustada de modo a manter a tensão constante durante todo o processo de eletrocoagulação, variando de 1,18 a 2,51 A. A corrente foi aplicada durante 1 hora e 30 minutos, e após o desligamento do sistema, o efluente permaneceu em decantação por mais 60 minutos.

Figura 34 - Sistema de eletrocoagulação para efluente industrial



Fonte: Autoria Própria (2023).

No início do processo, foi observado o aparecimento de bolhas nos eletrodos, principalmente no polo negativo, e a inicialização da coagulação das partículas do efluente. Ao decorrer da eletrocoagulação, houve a formação de espuma devido à formação das microbolhas e conseqüentemente o arraste de partículas para superfície e próxima aos eletrodos. Além disso, foi observado o aumento da temperatura do efluente devido à tensão aplicada. A evolução do processo de eletrocoagulação pode ser observada na Figura 35.

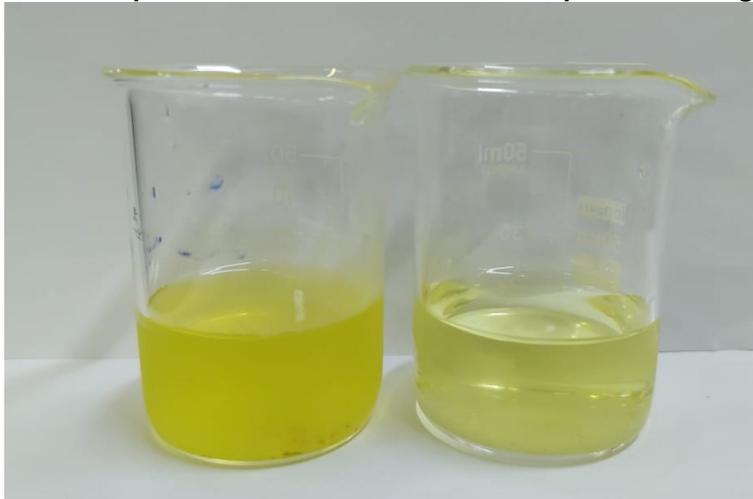
Figura 35 - Processo de eletrocoagulação

Fonte: Autoria Própria (2023).

Após a finalização do processo de eletrocoagulação, houve a formação de flocos e a sedimentação no fundo do béquer. Entretanto, a espuma formada na superfície não decantou e foi necessário realizar a raspagem manual. Considerando em escala industrial, este processo pode ser feito por decantação, raspagem superficial, ou ainda filtração (SCHNEIDER, 2022). O efluente sobrenadante foi retirado cuidadosamente e utilizado para as análises de caracterização do efluente e para realização do tratamento em série com adsorção.

A Figura 36 permite a visualização do antes e depois do processo de eletrocoagulação, notando a atenuação da coloração do efluente e deixando com aspecto mais límpido.

Figura 36 - Comparativo efluente bruto e efluente pós eletrocoagulação



Fonte: Autoria Própria (2023).

Já o tratamento de efluentes em série consistiu em utilizar o efluente sobrenadante resultante da eletrocoagulação para aplicar o procedimento realizado anteriormente da adsorção. O comparativo entre o efluente bruto e o efluente pós a eletrocoagulação e adsorção em série podem ser observados na Figura 37.

Figura 37 - Comparativo efluente bruto e efluente pós eletrocoagulação e adsorção em série.

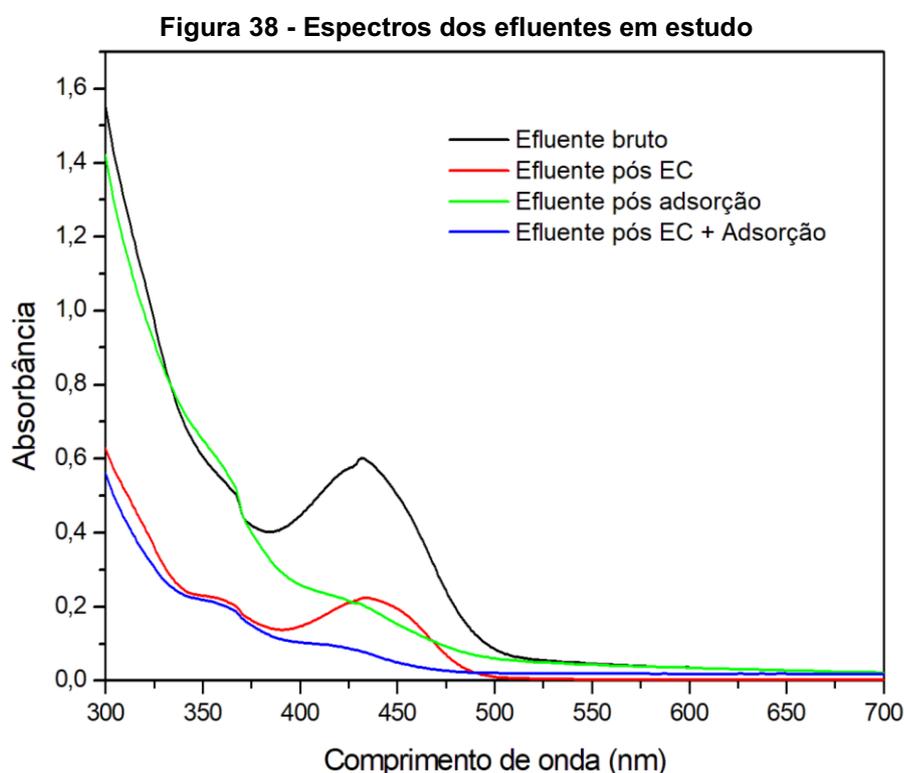


Fonte: Autoria Própria (2023).

4.7.3 Caracterização dos efluentes pós-tratamento via adsorção, eletrocoagulação e em série

O efluente resultante dos processos de adsorção, eletrocoagulação e eletrocoagulação e adsorção em série foram caracterizados para determinar a eficiência do processo em relação aos parâmetros de remoção de coloração, DBO e DQO.

Para a análise dos espectros resultantes de cada tratamento foi realizada uma varredura em espectrofotômetro dos efluentes de cada etapa na faixa de 300 a 700 nm. A Figura 38 apresenta os valores de absorbância obtidos para o efluente bruto, pós adsorção, pós eletrocoagulação e pós EC e adsorção em série.



Fonte: Autoria Própria (2023).

A partir da Figura 38, pode-se notar que o efluente industrial possui parte considerável de compostos na faixa não visível (comprimento de onda inferior a 400 nm), o que indica a presença de outros componentes, inclusive matéria orgânica (KAMMRADT, 2005). Além disso, todos os processos em estudo proporcionaram redução, em diferentes proporções, dos compostos na faixa do visível e do não visível.

Os resultados de pH, DBO, DQO e remoção de cor encontrados para os três tipos de tratamento realizados neste estudo estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 - Comparativo entre o efluente bruto e os efluentes após os diferentes tipos do efluente realizado.

Parâmetros	Efluente Bruto	Pós EC	Pós adsorção	Pós EC + adsorção
pH	6,28	6,65	6,60	6,52
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg.L ⁻¹)	1550	560	1400	540
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg.L ⁻¹)	5177	4270	5080	4105
Remoção de cor (%)		69,40	52,57	80,46

Fonte: Autoria Própria (2023).

Analisando os valores de DBO, notou-se que o tratamento do efluente por adsorção proporcionou uma redução de 9,68%. Já os procedimentos de eletrocoagulação e em série de eletrocoagulação e adsorção apresentaram resultados semelhantes, com 63,87% e 65,16% de remoção, respectivamente, sendo estes os que se mostraram mais eficientes. Como demonstrado na Figura 38, a diminuição dos compostos na faixa do não visível reforça a diminuição da carga orgânica de forma decrescente do efluente pós adsorção para os pós eletrocoagulação e pós EC e adsorção, demonstrando coerência nos resultados encontrados.

Apesar de diminuição considerável, ainda o melhor resultado obtido (em série) não atingiu os parâmetros de DBO exigidos pela Resolução nº430/2011 do CONAMA para lançamento em corpo hídrico, que seria de 120 mg.L⁻¹, sendo interessante a aplicação de um tratamento biológico. Porém, se a empresa trabalha com ciclo fechado, o resultado encontrado pode ser suficiente para aumentar a qualidade do efluente utilizado no processo.

Já a redução de DQO mais expressiva também foi pelo tratamento em série, correspondendo a 20,71% de redução deste parâmetro. A segunda maior redução foi obtida pela eletrocoagulação, com 17,52%, e por último a adsorção com apenas 1,87%. Pessoa (2008) obteve redução de 46,79% para a DQO de um efluente têxtil utilizando eletrocoagulação. Já Lucena (2018) trabalhou com adsorção de efluente

proveniente de uma indústria de jeans utilizando o endocarpo do coco. O autor alcançou uma remoção de 68,1% para DQO com um efluente com DQO bruto de 1076 mg.L⁻¹, apresentando uma remoção muito superior que a encontrada no presente trabalho, porém com valores iniciais de DQO mais baixos.

A determinação da eficiência de remoção de cor pelo método de absorvância integrada de cada processo foi determinada a partir do cálculo da área de cada curva nos comprimentos de onda entre 400 nm e 700 nm (espectro visível) e assim viabilizando a comparação da diminuição em relação ao efluente bruto.

O processo de eletrocoagulação obteve uma remoção de cor significativa (69,40%). Observa-se que o espectro referente a este tratamento possui maior absorvância por volta do comprimento de onda de 435 nm, região a qual observa-se a cor amarela (SCHABBACH, 2004). Além disso, nota-se que há uma diminuição dos compostos presentes no espectro não visível, possivelmente relacionada à remoção de DBO e DQO proporcionada pela eletrocoagulação, o que conferiu ao efluente tratado aspecto visual semelhante a solução sintética estudada.

Já a adsorção apresentou aproximadamente 52,57% de remoção de cor, porcentagem que pode ser atribuída possivelmente à competição de sítios ativos com os outros compostos do efluente, visto a baixa redução de DBO e DQO, dificultando assim a adsorção dos compostos que possuíam cor, incluindo o corante Basazol Yellow 5G. Entretanto, a remoção de compostos presentes no efluente pela eletrocoagulação facilitou com que houvesse uma redução notável de cor pelo processo de adsorção, sendo o meio de tratamento que apresentou maior eficiência na remoção da coloração (80,46%).

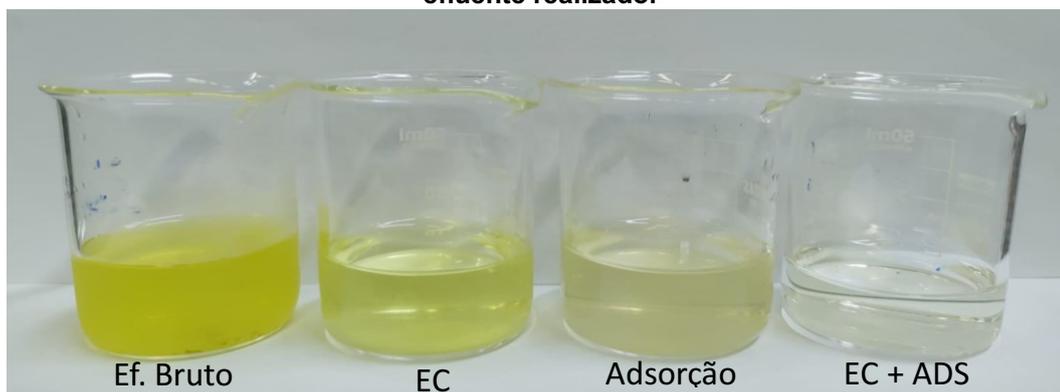
Tomassoni *et al.* (2019) também avaliou a remoção de coloração em efluente têxtil por meio da eletrocoagulação e obteve aproximadamente 85% de eficiência no processo utilizando eletrodos de alumínio e pH 3. Já Pessoa (2008) também teve como objetivo a remoção de coloração de seu efluente industrial e atingiu uma remoção de 69,00% com pH inicial 5 neste mesmo meio de tratamento. Apesar de cada efluente industrial possuir composição variada e implicar em diferentes dificuldades de tratamento, o pH para a eletrocoagulação pode implicar na solubilidade dos hidróxidos metálicos e na condutividade da solução, o que conseqüentemente pode alterar a eficiência do processo (CHEN, 2004;

VEPSÄLÄINEN *et al.*, 2012). O ajuste de pH poderia otimizar os resultados na eletrocoagulação, porém neste estudo optou-se por manter o pH natural do efluente para evitar adição de ácido ou base para correção do mesmo e mantê-lo dentro da faixa de pH exigida pela CONAMA nº430/2011, que seria de pH de 5 a 9.

Em estudos que utilizaram a adsorção como meio de tratamento, Delgobo *et al.* (2019) obtiveram redução de 73,87% de remoção em efluente colorido contendo o corante Basazol *Yellow* 5G, o mesmo do efluente em estudo, utilizando bagaço de malte como adsorvente. Hawerth (2020) também avaliou a eficiência da adsorção do pó de rocha granítica em um efluente proveniente de uma indústria de embalagens de polpa moldada com corante Basazol *Yellow* 5G e atingiu uma redução de apenas 2,47% na coloração. A variação encontrada pode ser atribuída à variabilidade do efluente decorrente de alterações no processo, inclusive dentro do mesmo processo na indústria, proporcionando diferenças de resultado conforme a variação e composição do lote do efluente.

Na Figura 39 é possível observar o comparativo do efluente resultante de todos os tratamentos realizados no estudo.

Figura 39 - Comparativo entre o efluente bruto e os efluentes após os diferentes tipos de tratamento realizados.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Portanto, o processo de tratamento que apresentou os melhores resultados no estudo foi o processo em série de eletrocoagulação e adsorção para todos os parâmetros analisados. Entretanto, os valores obtidos para remoção de DBO e DQO não atingiram os padrões mínimos exigidos pelos órgãos ambientais para lançamento em corpo hídrico.

4.8 Comparativo entre remoção de cor em efluente sintético e em efluente industrial

Com o intuito de comparar o efeito dos tratamentos em efluente sintético e em efluente industrial, foi realizado o processo de adsorção e eletrocoagulação em efluente sintético com a solução sintética de corante Basazol *Yellow* 5G com concentração de 60 mg L⁻¹ nas mesmas condições dos tratamentos realizados no efluente industrial.

O comparativo entre os resultados obtidos para o parâmetro de remoção de cor no processo de eletrocoagulação e adsorção em efluente sintético e efluente industrial estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Comparativo de remoção de cor entre efluente sintético e industrial

	Efluente sintético	Efluente industrial
Tratamento aplicado	Remoção de cor (%)	Remoção de cor (%)
Adsorção	98,88	52,57
Eletrocoagulação	97,25	69,40

Fonte: Autoria Própria (2023).

Nota-se que em efluente sintético, há uma porcentagem de remoção de cor similar para os processos de adsorção e de eletrocoagulação, ambos com quase totalidade de remoção. Em comparação com os processos em efluente industrial, observa-se que há diferenças significativas, principalmente na adsorção. Isto pode ser atribuído principalmente a diferença de composição dos efluentes, visto que em efluente sintético há apenas corante e água destilada, enquanto no efluente industrial há água, corante e diversos outros elementos não identificados, além de apresentar uma elevada carga de química e orgânica, como verificado no ensaio de caracterização do efluente bruto.

Em relação a adsorção, a diminuição do desempenho do efluente sintético em comparação ao efluente industrial pode estar relacionado a competição dos sítios ativos e a dificuldade de transferência de massa relacionada a maior viscosidade do efluente e a sua composição, resultando assim em uma adsorção de múltiplos contaminantes e não apenas do corante. Segundo Metcalf *et al.* (2016), a redução da capacidade de adsorção se relaciona principalmente aos tamanhos de moléculas a

serem adsorvidas e suas respectivas afinidades com o adsorvente utilizado, assim como com a concentração relativa do poluente de interesse (corante).

Este comparativo ressalta a complexidade do tratamento em efluentes industriais e a necessidade de estudos a fim de melhorar e desenvolver meios de tratamento eficientes, visando a sustentabilidade.

PARTE III – REATIVIDADE EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND

4.9 Caracterização do cimento

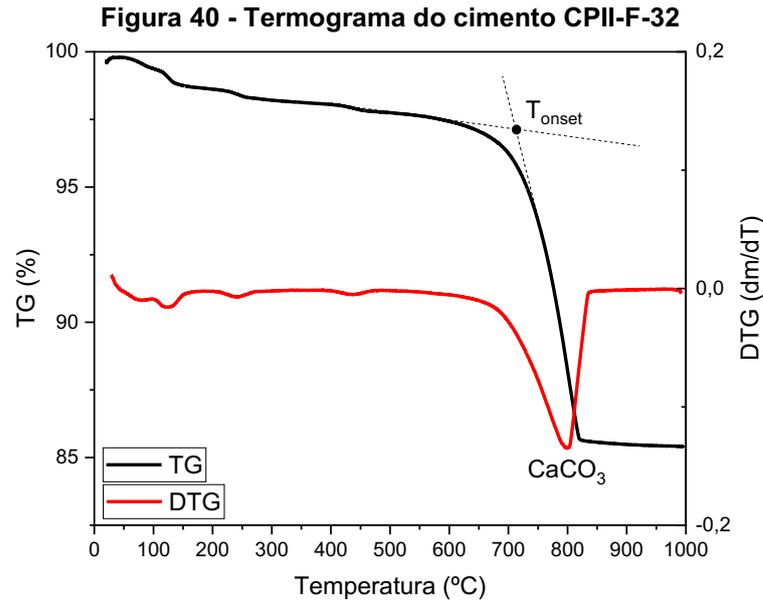
O cimento utilizado nos experimentos foi o cimento Portland CII - F -32. A caracterização ocorreu dentro dos procedimentos descritos na NBR 16697 (ABNT, 2018) e foram obtidos pelo grupo de pesquisa da UEPG, sob orientação do professor Dr. Eduardo Pereira. Na Tabela 14 estão descritos os resultados da caracterização físico-química do cimento realizados experimentalmente, juntamente com os dados de FRX e perda ao fogo, e também os dados fornecidos pela fabricante (ITAMBÉ, 2021).

Tabela 14 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32

Parâmetros físico-químicos	Dados ITAMBÉ	Dados obtidos por perda ao fogo e FRX
Perda ao fogo (%)	6,87	12,50
Al ₂ O ₃ (%)	4,05	3,21
SiO ₂ (%)	18,37	14,1
Fe ₂ O ₃ (%)	2,83	2,79
CaO (%)	61,29	72,6
MgO (%)	2,79	1,85
SO ₃ (%)	2,58	4,08
Massa específica (g/cm ³)	2,93	-

Fonte: adaptado de ITAMBÉ (2021).

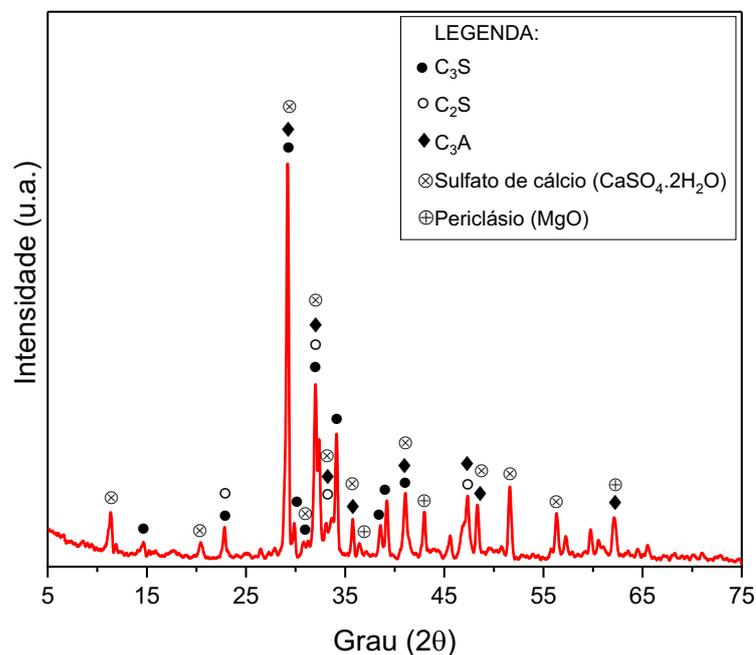
O ensaio de TGA realizado com cimento pode ser visualizado por meio do termograma (Figura 40). A primeira derivada da termogravimetria, a DTG, representada pela curva em vermelho, mostra o aparecimento do único pico na amostra, correspondente a uma temperatura de 798 °C, referente ao carbonato de cálcio (CaCO₃) (LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018). Observa-se também que a decomposição do cimento (T_{onset}) é iniciada em 712 °C.



Fonte: Grupo de Pesquisa UEPG (2022).

O difratograma de raio X do cimento está demonstrado na Figura 41. Por meio deste ensaio, foi possível identificar a presença de fases de belita (C_2S), alita (C_3S) e C_3A , fases originárias do clínquer quando o cimento está em processo de produção. Também é observada a presença de sulfato de cálcio proveniente das adições de gesso aos cimentos comerciais e também fases de periclásio (MgO), a qual é gerada no clínquer em decorrência da calcinação do calcário dolomítico (matéria-prima do cimento) (RIBEIRO *et al.*, 2021).

Figura 41 - Difratograma de raio-X do cimento CII-F-32



Fonte: Grupo de Pesquisa UEPG (2022).

4.10 Caracterização das adições

4.10.1 Teste de Massa Específica, Umidade e Perda ao Fogo

Os ensaios de massa específica, umidade e perda ao fogo foram realizados com o intuito de verificar se o PRG e o PRGA atendem os requisitos para materiais pozolânicos. Os resultados estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15 - Massa específica, teor de umidade e perda ao fogo do PRG e PRGA

	Massa Específica (g/cm ³)	Desvio Padrão	Umidade (%)	Desvio Padrão	Perda ao fogo (%)	Desvio Padrão
PRG	2,63	0,017	1,45	0,09	1,87	0,115
PRGA	2,65	0,038	0,49	0,01	2,20	0,265

Fonte: Autoria Própria (2023).

Outros autores como Siqueira (2020) e Barbosa (2017) encontraram valores de massa específica para finos de rochas graníticas de 2,86 g cm⁻³ e 2,71 g cm⁻³, respectivamente. Além disso, é possível comparar algumas características do pó de rocha granítica à areia de quartzo devido a sua composição com alto teor de sílica, além de Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO e K₂O (ABEBE *et al.*, 2020). A massa específica do pó de quartzo encontrada por Batista (2018) foi de 2,65 g cm⁻³, valor similar ao encontrado para PRG. Já o cimento Portland CP II-F-32 utilizado nos testes posteriores com a argamassa, este possuía segundo o fabricante uma massa específica de 2,93 g cm⁻³ (ITAMBÉ, 2021). Em comparação ao pó de rocha granítica, há uma diferença de aproximadamente de 9,57%.

O PRG e o PRGA apresentaram teores de umidade abaixo de 3%, e desta forma, os materiais estão em conformidade com a NBR 12653 (ABNT, 2014), que limita o teor de umidade máximo para materiais pozolânicos. Já o teste de perda ao fogo consistiu em calcinar o material a uma temperatura de 950 °C por 50 min e verificar a perda de massa. Após o material esfriar em dessecador, foi aferido que a perda ao fogo consistiu em 1,876 ± 0,11 %. Pela NBR 12653, indica que o material está dentro das exigências físicas para material pozolânico neste parâmetro.

4.10.2 Fluorescência de raio X (FRX)

A análise de Fluorescência de Raio X (FRX) possibilitou verificar composição química do material antes e após adsorção, conforme descrito na Tabela 16. Os principais elementos encontrados nas amostras foram Óxido de Silício (SiO_2) e Óxido de Alumínio (Al_2O_3), e em menores porcentagens o Óxido de Sódio (Na_2O), Óxido de Potássio (K_2O), Óxido Férrico (Fe_2O_3) e Óxido de Cálcio (CaO).

Tabela 16 - Composição do pó de rocha granítica pelo FRX
Composição Química (%)

Material	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	ZrO_2	Y_2O_3	Outros
Pó Natural	68,90	15,60	5,34	5,18	2,99	1,56	0,18	0,06	0,05	0,16
Pó Pós Adsorção	69,40	15,40	5,81	4,87	2,73	1,40	0,16	0,06	0,05	0,13

Fonte: Autoria Própria (2023).

A composição das amostras demonstra-se semelhante à encontrada em rochas de granito. Outros autores como Barbosa (2017), Silva (2013) e Chinchilla (2018), obtiveram resultados semelhantes quanto aos elementos químicos presentes em suas amostras, bem como em proporção, como apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 - Composição química de rochas graníticas, por outros autores

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Barbosa (2017)	68,50	13,10	3,70	5,10	4,30	4,10	-
Silva (2013)	69,14	16,86	3,82	5,21	2,04	1,71	0,66
Santos (2021)	53,34	15,28	3,16	2,96	10,50	6,21	4,83
Chinchilla (2018)	67,46	15,27	3,78	4,83	3,64	2,60	1,07

Fonte: Autoria Própria (2023).

A análise da composição das amostras permite compreender determinados comportamentos na dinâmica do processo de adsorção, como também auxilia na determinação de características do material para aplicação em matriz de cimento Portland.

Em relação a utilização do PRGA, o material pode ser empregado como pozolana ou filer na substituição do cimento em argamassas, dependendo de suas

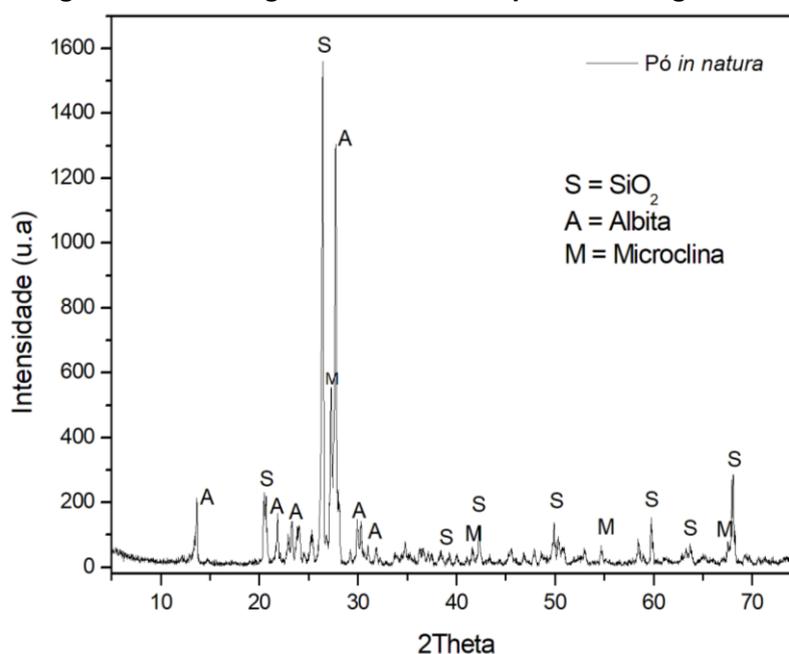
características. Segundo a norma NBR 12653 (ABNT, 2014), a qual define os requisitos para materiais pozolânicos, o somatório dos percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 deve ser superior em 70% da composição para que seja considerada uma pozolana natural ou artificial. As amostras de PRG e PRGA resultaram em 87,49% e 87,53%, respectivamente, e satisfazem este requisito da norma.

Entretanto, o percentual de álcalis em Na_2O para as amostras em análise foram de 5,34% para o PRG e de 5,18% para o PRGA, sendo assim, superior ao limite definido pela NBR 12653 (ABNT, 2014), que deve ser inferior ou igual a 1,5%. A reação do Na_2O com alguns agregados reativos pode gerar a fissuração da matriz cimentícia pelo processo de expansão do concreto ou argamassa (BARBOSA, 2017) e conseqüentemente, torná-lo vulnerável. Além disso, é desejável que o teor de MgO seja baixo pois a hidratação da argamassa pode gerar a transformação lenta em hidróxido de magnésio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e por este processo ser expansivo, pode desencadear trincas e fissuras (VAZZOLER, 2015).

4.10.3 Difração de raio X (DRX)

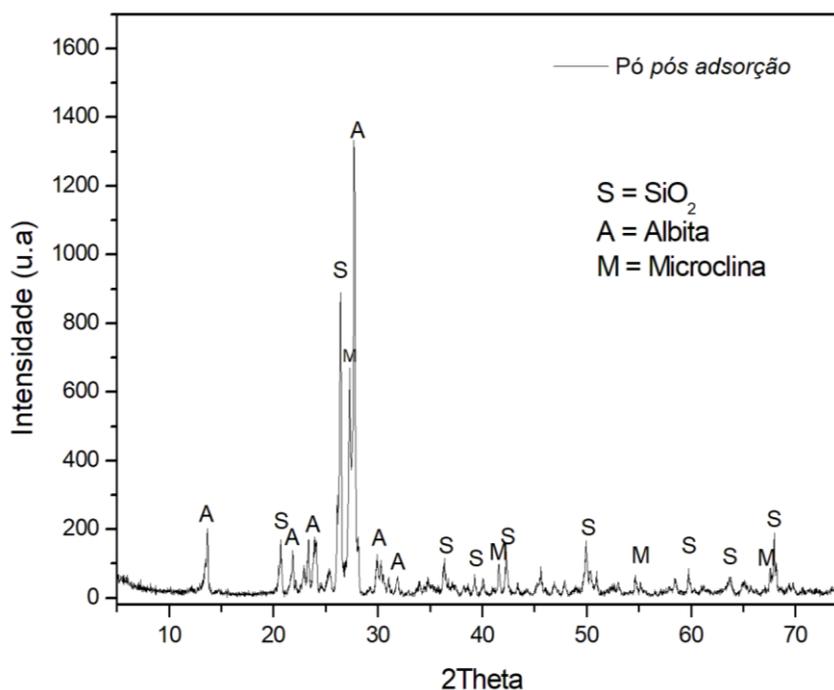
Os difratogramas de raio X referentes ao pó de rocha in natura e ao pó de rocha pós adsorção estão apresentados nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

Figura 42 - Difratograma de raio X do pó de rocha granítica



Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 43 - Difratoograma de raio X do pó de rocha pós adsorção

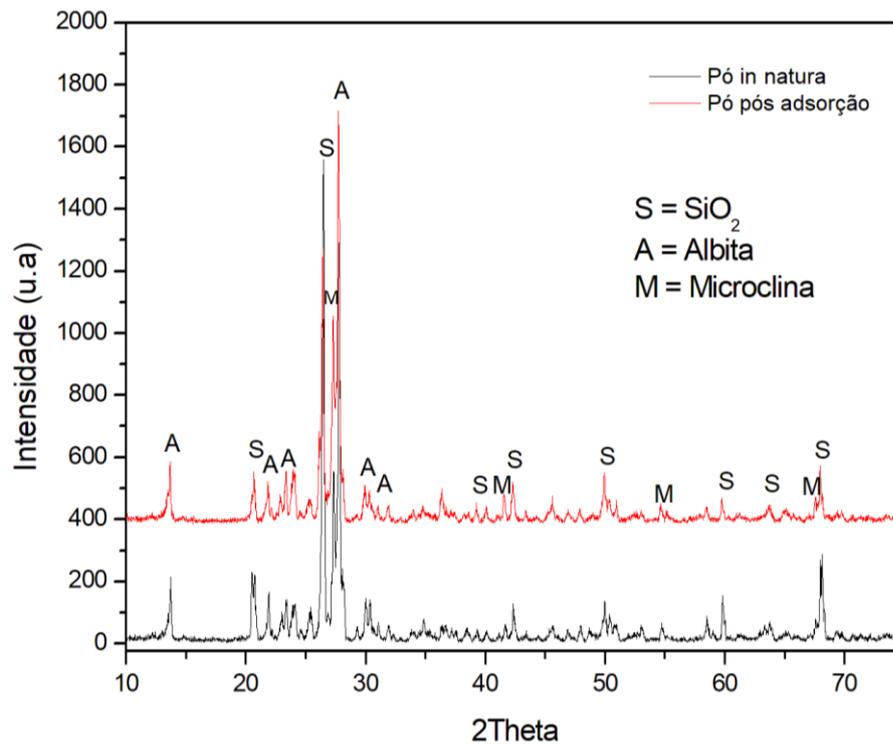


Fonte: Autoria Própria (2023).

Considerando os resultados, nota-se que o principal pico cristalino do PRG e PRGA é referente ao SiO₂ (quartzo), resultado que é compatível as análises de FRX e EDS. Além disso, a análise aponta a presença de Na (Al Si₃ O₈) (albita) e K (Al Si O₄) (microclina), que são classificadas como minerais aluminossilicatos, os quais podem ser englobados no grupo dos feldspatos (LUZ *et al.*, 2005). Considerando ser característico para rochas graníticas a presença de quartzo, feldspatos e mica (LUZ *et al.*, 2005; ALMEIDA, 2022), pode-se afirmar que pelos resultados comprovam o tipo de rocha de origem da amostra.

Nota-se também por meio da análise dos difratogramas que ambos os materiais não possuem halo amorfo e que, portanto, não há interação como o hidróxido de cálcio (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

Figura 44 - Comparativo entre os difratogramas de raio X do pó de rocha in natura e do pó de rocha pós adsorção



Fonte: Autoria Própria (2023).

Observando o comparativo entre os difratogramas do PRG e PRGA (Figura 44), nota-se que os dois possuem a mesma mineralogia, variando apenas a intensidade de alguns picos. Em estudo com o resíduo de rocha granítica, Ahmed *et al.* (2020) obteve resultados similares quanto à análise de DRX, assim como Almeida (2022) que além de identificar a presença de SiO₂, albita e microclina em sua amostra de pó de rocha granítica, também fez observações sobre a cristalinidade do material e ausência de halos amorfos.

Assim, considerando que as amostras de PRG e de PRGA não apresentam halo amorfo e sua natureza cristalina devido à quantidade de picos apresentados, pode-se considerar que não há potencial pozzolânico nos materiais. Entretanto, é necessário a análise conjunta dos ensaios de caracterização físicas e químicas com os ensaios de Chapelle modificado, IAP e ID para enquadramento efetivo do material como não pozzolânico.

4.10.4 Chapelle Modificado

O ensaio de Chapelle Modificado consiste em mensurar a atividade pozolânica pela capacidade da adição mineral fixar cal (hidróxido de cálcio) a fim de formar compostos hidratados. Materiais pozolânicos possuem uma alta reatividade devido ao alto teor de amorfos e promovem o consumo da reserva alcalina do meio (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

A determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado foi realizada pelo método de Chapelle Modificado conforme a NBR 15895 (ABNT, 2010) e os resultados encontrados para o PRG antes e após a adsorção estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18 Teor de hidróxido de cálcio fixado para o PRG antes e após a adsorção.

Material	Teor de Ca(OH) ₂ (mg Ca(OH) ₂ /g de amostra)
PGR	84,86
PGRA	13,20

Fonte: Autoria Própria (2023).

Para ser considerado um material pozolânico, o consumo mínimo deve ser de 330 mg CaO/g de pozolana, correspondendo por estequiometria a 436 mg Ca(OH)₂/g de pozolana (RAVERDY *et al.*, 1980). O pó de rocha granítica (PRG) e o pó de rocha granítica pós adsorção (PRGA) apresentaram valores muito abaixo do mínimo para ser considerados materiais pozolânicos, principalmente o material pós adsorção, reduzindo ainda mais sua reatividade.

No trabalho de Filla (2011), o qual avaliou a atividade pozolânica de amostras de rochas basálticas e obteve para o ensaio de Chapelle Modificado resultados semelhantes aos encontrados no presente trabalho, variando de 172 mg de Ca(OH)₂/g de amostra. Já Gobbi (2014) e Hoppe Filho *et al.* (2017) encontraram valor de 140 mg de Ca(OH)₂/g de amostra no ensaio de Chapelle para filer quartzoso, demonstrando-se também não pozolânico.

4.10.5 Índice de atividade pozolânica com cal

O índice de atividade pozolânica (IAP) com cal a 7 dias foi realizado com o pó de rocha pós adsorção e a relação água/cimento foi de 0,57. A quantidade de água utilizada para o preparo dos corpos de prova foi dosada de modo a atingir o índice de consistência regido pela norma, o qual foi de 230 mm, não necessitando o uso de aditivo. A relação a/c é importante pois está relacionada a porosidade da argamassa, o que influencia a resistência à compressão (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

Os dados referentes ao ensaio passaram por tratamento estatístico para eliminação de valores espúrios e posteriormente aplicado o método de Turkey, no qual os limites inferior e superior foram definidos a partir do interquartil (IQR) e do primeiro e terceiro quartil (SEO, 2006). Os valores que estivessem fora destes limites foram descartados e nova média e respectivo desvio padrão foram recalculados. Este procedimento foi realizado também para o ensaio de desempenho de cimento (ID) e para os ensaios relativos a pasta de cimento.

A resistência à compressão resultante do ensaio foi de 0,30 MPa. Conforme a norma NBR 12653 (ABNT, 2014), o mínimo necessário para atingir o requisito para material pozolânico é de 6,0 MPa. Sendo assim, este ensaio demonstra o caráter inerte da adição por pó de rocha pós adsorção.

Costa (2019) avaliou o índice de atividade pozolânica com cal para rochas vulcânicas do Rio Grande do Sul e a resistência à compressão para amostras avaliadas variou de 0,34 a 0,44 MPa, resultado semelhante ao encontrado para a rocha granítica.

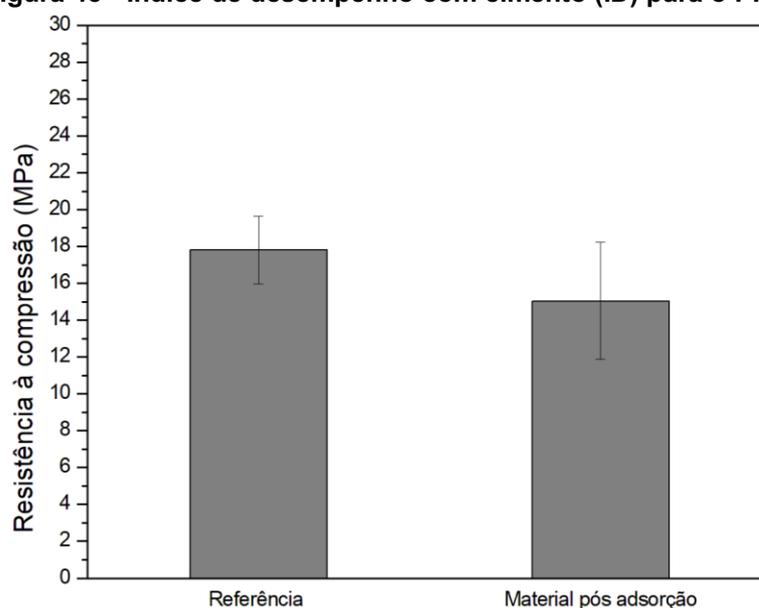
Alguns autores, como Hoppe Filho (2015) relata que a diminuição da granulometria tem efeito sobre o empacotamento das partículas e possibilitam a formação de compostos hidratados pela atividade pozolânica. Entretanto, devido a granulometria do material em estudo já ser inferior a 0,075 mm, a moagem não seria uma opção pelo material ser subproduto de um processo de britagem e pela necessidade de gasto energético envolvido neste processo para um material com baixa reatividade, o que não seria viável.

4.10.6 Índice de desempenho com cimento

A NBR 12653 (ABNT, 2014) determina que a argamassa com 25% de adição mineral deve ter uma resistência mínima de 90% em relação a argamassa de referência para ser considerada uma pozolana. O índice de espalhamento neste ensaio foi de 186 mm. A argamassa de referência apresentou uma resistência de compressão de 17,81 MPa e a argamassa com a adição de PRGA de 15,04 MPa no ensaio de desempenho de cimento aos 28 dias. Assim, o limite para a resistência à compressão seria de 16,03 MPa, como observado na Figura 46.

Portanto, a argamassa com a adição mineral apresentou 84,44% da resistência da argamassa de referência, e então não pode ser classificada como material pozolânico, corroborando os resultados encontrados no teste de Chapelle Modificado e IAP.

Figura 45 - Índice de desempenho com cimento (ID) para o PRGA



Fonte: Autoria Própria (2023).

Barbosa (2017) também avaliou a utilização de resíduos de rochas graníticas na substituição do cimento e encontrou valor máximo de 81,5% de resistência à compressão em relação à argamassa de referência, sendo um resultado compatível ao encontrado. Além disso, Costa (2019) encontrou um índice de desempenho com cimento de 67,34% para amostras de rochas basálticas, demonstrando o caráter não pozolânico do material.

Considerando assim os resultados da caracterização e de reatividade, é possível concluir que não há atividade pozolânica no PRG e no PRGA, como resumido no Quadro 3.

Quadro 3 - Resumo dos resultados dos ensaios de pozolanicidade		
Parâmetros	PRG	PRGA
SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃	Conforme	Conforme
Álcalis de Na₂O	Não conforme	Não conforme
Teor de umidade	Conforme	Conforme
Perda ao fogo	Conforme	Conforme
Presença de halo amorfo (DRX)	Não conforme	Não conforme
Resistencia mínima IAP	Não conforme	Não conforme
Resistencia mínima ID	Não conforme	Não conforme
Fixação mínima de Ca(OH)₂ – Chapelle Modificado	Não conforme	Não conforme

Fonte: Autoria Própria (2023).

A classificação do PRG e PRGA como não pozolânico indica a possibilidade de utilização como fíler, atuando como ponto de nucleação para a hidratação do cimento e melhorando a compacidade da mistura, o que pôde ser avaliado com os ensaios com pasta de cimento.

4.11 Ensaios com Pasta de Cimento

Os ensaios com a pasta de cimento avaliaram a resistência à tração e compressão, massa específica absorção por imersão e índice de vazios. Como não há norma específica que determinam os limites dos parâmetros para a pasta de cimento, utilizou-se como comparativo os valores das substituições de 5%, 10%, 15% e 20% em relação aos valores dos corpos de prova de referência. Os corpos de prova de 20 x 50 mm foram moldados em moldes de PVC, conforme Figura 46.

Figura 46 - Moldagens corpo de prova de pasta de cimento

Fonte: Autoria Própria (2023).

Para os corpos de prova de referência foram utilizados 500 g de cimento e 153 g de água, obtendo assim uma relação a/c de 0,31, a qual foi mantida nas diferentes substituições. As quantidades dos materiais utilizados para os corpos de prova das substituições com PRG e PRGA estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 - Materiais para pasta de cimento

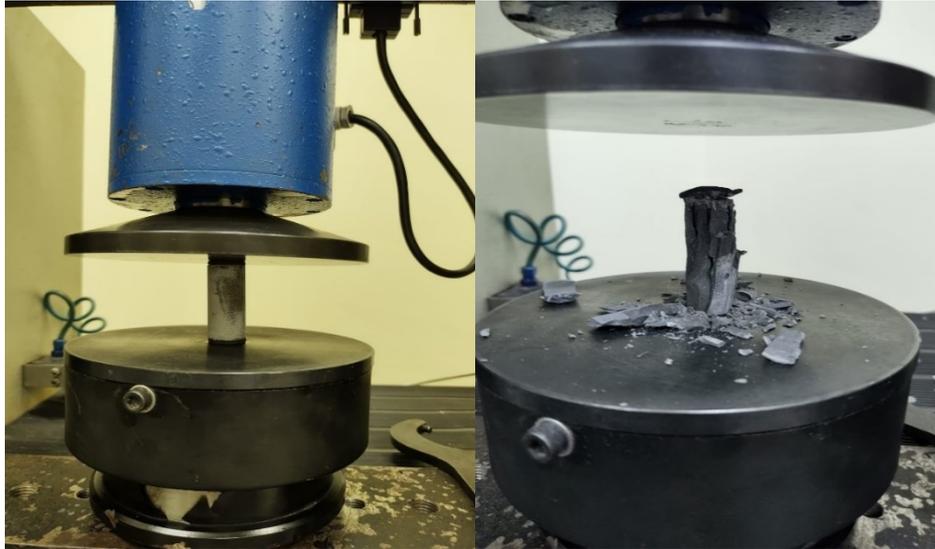
	PRG	Cimento para o PRG	PRGA	Cimento para o PRG	Água
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
5%	22,67	477,33	22,84	477,16	
10%	45,34	454,66	45,69	454,31	
15%	68,02	431,98	68,53	431,47	153
20%	90,69	409,31	91,38	408,62	

Fonte: Autoria Própria (2023).

4.11.1 Resistência à Compressão e à Tração por compressão diametral

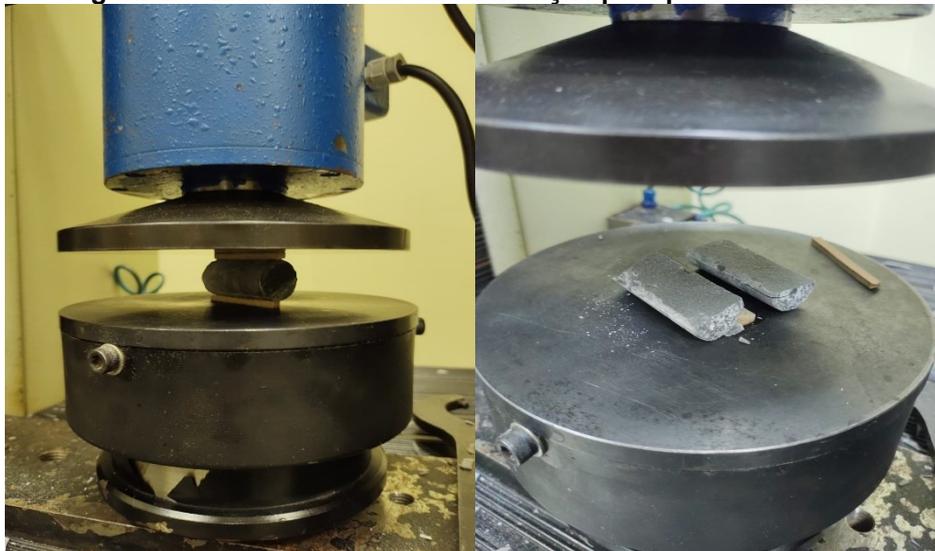
O ensaio de resistência à compressão e à tração foram realizados com 28 dias de cura e seguiram os procedimentos das NBR 7215 (ABNT, 2019) e NBR 7222 (ABNT, 2011), como demonstrado na Figura 47 e 48. Foram rompidos quatro corpos de prova para cada porcentagem de substituição de PRG e PRGA, incluindo a referência.

Figura 47 - Ensaio de resistência à compressão para pasta de cimento



Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 48 - Ensaio de resistência à tração para pasta de cimento

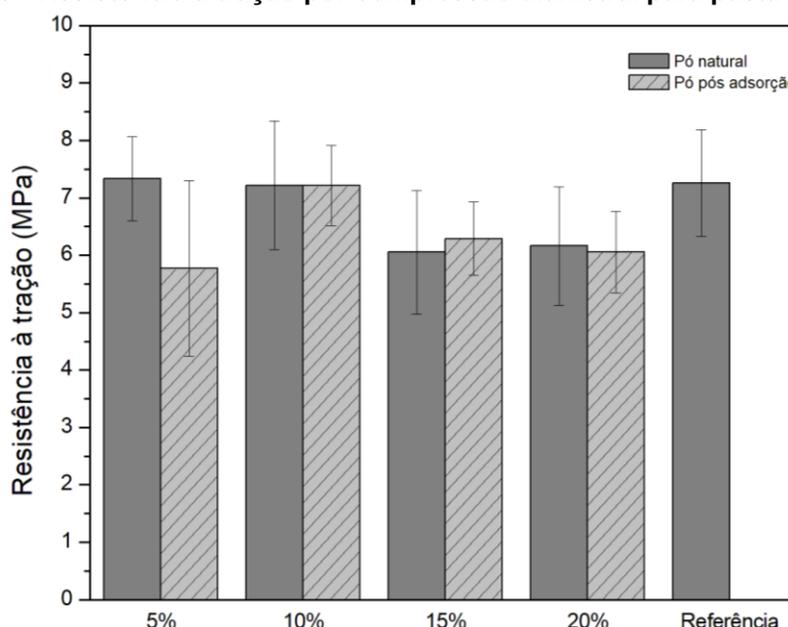


Fonte: Autoria Própria (2023).

Em relação ao ensaio de tração, a resistência apresentada para a pasta de cimento referência foi de 7,26 MPa, e os valores obtidos para a substituição de 10% do PRG e do PRGA foram de 7,22 MPa e 7,21 MPa, respectivamente. Assim, as substituições de 10% apresentaram aproximadamente 99% da resistência da pasta de cimento da referência, demonstrando possibilidade para uso e não afetando em relação à tração.

Já a substituição por PRG a 5% foi a única que demonstrou aumento da resistência a tração em 0,84%. Entretanto, houve um decréscimo da resistência a tração para esta substituição com o PRGA em 20,56% em relação a referência. As substituições de 15% e 20% apresentaram comportamento similar, em que a resistência à tração foi de 83,34% e 86,54% para 15% de substituição e 84,81% e 83,37% de 20% de substituição para o PRG e PRGA, respectivamente. O comparativo entre resultados para a resistência a tração pode ser observado na Figura 49.

Figura 49 - Resistência à tração por compressão diametral para pasta de cimento



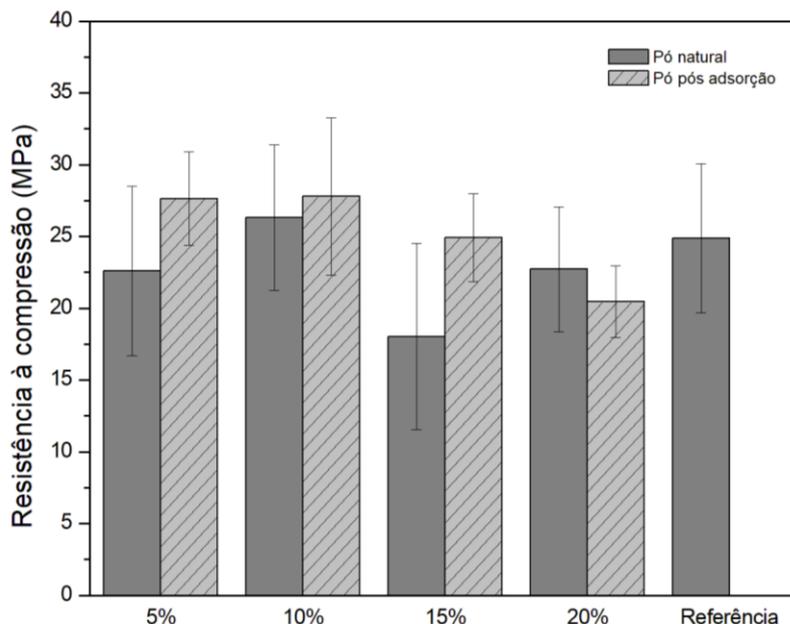
Fonte: Autoria Própria (2023).

Já o ensaio da resistência à compressão, o corpo de prova de referência apresentou uma resistência média de 24,88MPa. Pode-se observar, como demonstrado na Figura 50, que houve uma tendência de aumento da resistência à compressão nas adições feitas com PRGA, o que pode ser atribuído a composição diferente e compactação das partículas. Entretanto, ocorreu o efeito contrário para a substituição de 20%, o que pode ter ocorrido pelo limite de substituição do fíler.

As substituições de 10% de PRG e PRGA apresentaram resistência à compressão superior à referência em 5,78% e 11,71%, respectivamente, sendo a que demonstrou melhores resultados. A substituição de 15% de PRG apresentou o menor desempenho em relação à referência, sendo esta de 72,50%, entretanto a substituição de 15% com PRGA apresentou uma resistência de praticamente 100% da referência. A resistência à compressão da substituição de 5% de PRG foi de 22,62 MPa e a PRGA

foi de 27,65 MPa. Já para 20%, as amostras demonstraram em 91,34% para o PRG e 82,23% para PRGA da resistência da referência.

Figura 50 - Resistência à compressão para pasta de cimento

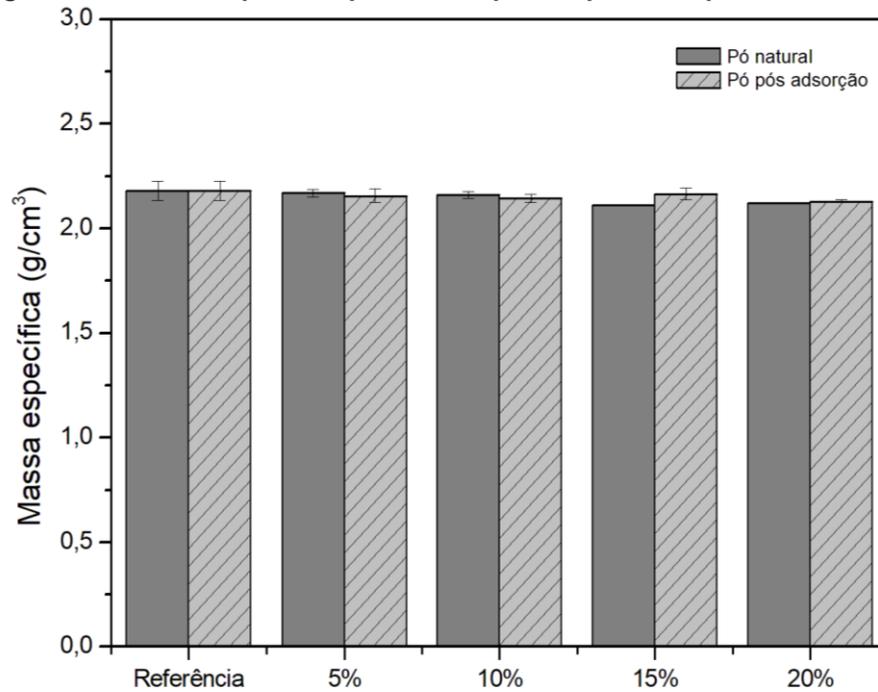


Fonte: Autoria Própria (2023).

Assim, a substituição de 10% pode ser considerada a mais satisfatória considerando os resultados dos testes de resistência à compressão e tração por compressão diametral. O cimento comercial possui cerca de 10% de fíler em sua composição e considerando este cenário, a substituição de 10% somaria aproximadamente 20% de adição. Considerando a norma NBR 16697 (ABNT, 2018), o cimento CP II-F permite no máximo 25% de substituição, e portanto, a adição de 10% atenderia o requisito da norma, o que justifica o desempenho satisfatório nos parâmetros em análise.

4.11.2 Massa específica, absorção por imersão e índice de vazios

O resultado do ensaio de massa específica para os corpos de prova de pasta de cimento com adição de PRG e PRGA pode ser visualizado na Figura 51.

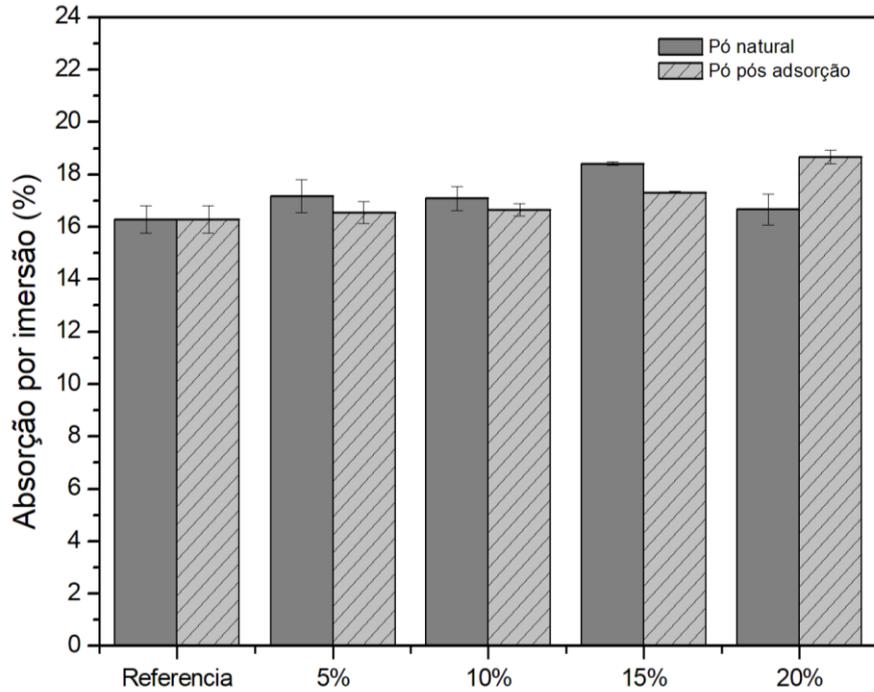
Figura 51 - Massa específica para os corpos de prova de pasta de cimento

Fonte: Autoria Própria (2023).

Nota-se que a massa específica se manteve constante nas diferentes porcentagens avaliadas e também em relação ao tipo de adição (PRG e PRGA), não ocorrendo alteração significativa da massa específica em comparação a referência.

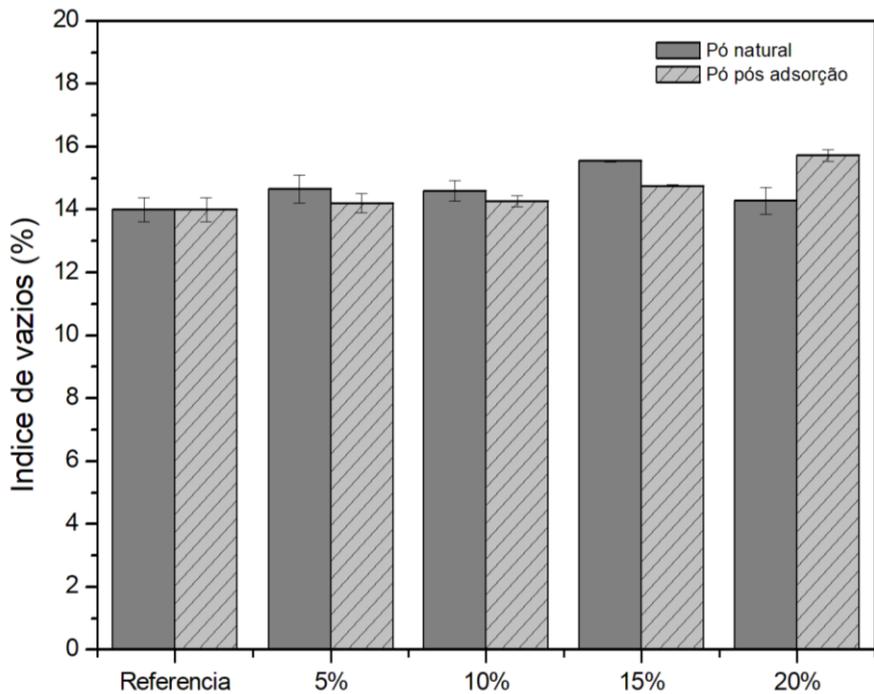
Já o índice de vazios e de absorção por imersão em relação às substituições realizadas podem ser observadas na Figura 52 e 53, respectivamente. A análise ocorreu após 28 dias de cura.

Figura 52 - Absorção por imersão para os corpos de prova de pasta de cimento



Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 53 - Índice de vazios para os corpos de prova de pasta de cimento



Fonte: Autoria Própria (2023).

A partir dos resultados, pôde-se observar que as adições possuem, em geral, valores de absorção por imersão e índice de vazios superiores aos de referência, com uma tendência de aumento gradual para o PRGA conforme há acréscimo na

porcentagem de adição. Tal comportamento implica no aumento da porosidade dos corpos de prova, o que é justificado pelos valores de absorção por imersão e pode estar associado a menor quantidade de clínquer na pasta de cimento e a quantidade de água utilizada para manter a relação a/c.

Além disso, destaca-se os valores encontrados para a substituição de 15% do PRG e para a substituição de 20% do PRGA, os quais demonstram os valores mais altos para os dois parâmetros em análise e implicaram em menores valores de resistência à compressão, demonstrando coerência entre os resultados, uma vez que o aumento do número de vazios gera uma menor resistência do material.

Considerando os resultados de caracterização de reatividade do pó de rocha granítica antes e após adsorção e também pelos estudos em pasta de cimento, pode-se concluir que o material não possui atividade pozolânica e atua como fíler nas adições minerais sem efeitos significativos de perda de desempenho, sendo recomendado a substituição de 10%.

Assim, nota-se que o uso do pó de rocha granítica apresenta aplicação sustentável em setores diversos. O uso do material pulverulento como adsorvente no tratamento de efluentes, e a utilização deste material residual da adsorção na substituição parcial do cimento em argamassas implica em uma destinação alternativa do PRG e minimização de resíduos gerados nos processos envolvidos. Além disso, o uso como fíler em matrizes cimentícias permite a redução da demanda por clínquer, o que acarreta uma diminuição na geração de gases poluentes decorrentes da produção do cimento.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o potencial do pó de rocha granítica na remoção do corante Basazol *Yellow 5G* em efluente sintético e industrial, bem como a utilização do material adsorvente como substituição parcial do cimento em matriz de cimento Portland.

A análise de BET indicou que o pó de rocha granítica apresentou valores de área específica relativamente baixos ($1,514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), diâmetro de médio de poros (6,8 nm) e volume de poros ($0,00515 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) quando comparado a adsorventes tradicionais. Com esses dados, foi possível classificar o material sendo como mesoporoso (d_p entre 2 e 50 nm).

A morfologia demonstrada pelo MEV do pó de rocha granítica antes e após a adsorção demonstraram a irregularidades das partículas, sem tendência esférica. Não foram identificadas alterações estruturais e de grupos funcionais decorrentes da adsorção, demonstrando a estabilidade e robustez do material ao ser submetido a este processo, mantendo as características do pó de rocha granítica naturais.

O ponto de carga zero encontrado foi de aproximadamente 7,4. Assim, considerando que a solução em estudo tem natureza catiônica, em valores acima do pH_{pcz} a superfície do material fica carregada negativamente e possui tendência de adsorver os cátions, facilitando o tratamento.

Em relação aos testes preliminares de adsorção, os ensaios de granulometria e de temperatura indicaram que houve remoção similar entre as condições operacionais testadas, e portanto foi definido a utilização do passante de 200 mesh e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para os ensaios posteriores a fim de um menor aproveitamento do material adsorvente e menor gasto energético. Já a análise de pH apontou similaridade na remoção do corante entre os valores de pH avaliados e considerando o pH do efluente industrial, optou-se por trabalhar com o pH neutro (pH 7).

O modelo cinético que melhor representou os dados experimentais foi o modelo de pseudossegunda ordem. O tempo de equilíbrio para as temperaturas analisadas (25, 30, 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$) demonstrou-se decrescente (240, 180, 60, 40 minutos). Com a obtenção das constantes cinéticas em diferentes temperaturas, foi determinada que a

energia de ativação com uma magnitude de $71,35 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo possível classificá-lo como um processo de adsorção química.

A isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu os dados experimentais. Além disso, por meio do teste de equilíbrio foi evidenciado que a capacidade máxima de adsorção é maior conforme ocorre o aumento da temperatura. Os dados termodinâmicos também indicaram que o processo é espontâneo, de natureza endotérmica e com valor negativo de entropia.

O ensaio de dessorção demonstrou a baixa dessorção do corante Basazol *Yellow* 5G pelo PRG, reforçando a ocorrência de adsorção química e evidenciando a coerência dos resultados relativos a etapa de adsorção. Assim, nota-se que além da capacidade de adsorção do corante Basazol *Yellow* 5G pelo PRG, não há tendência para o desprendimento do corante do adsorvente, característica muito positiva para aplicação posterior em argamassas.

O teste em efluente industrial apontou um melhor desempenho de remoção de cor, DQO e DBO para o processo de eletrocoagulação e adsorção em série. A remoção de cor no processo de adsorção pode ter sido prejudicada pelo preenchimento dos sítios ativos por outros compostos, além do corante, contidos no efluente industrial. Entretanto, apesar da queda da capacidade de remoção de cor, nota-se que há uma redução visual significativa de cor do efluente, e que se aplicado, pode contribuir para evitar manchas nas embalagens de polpa moldada produzidas com outros corantes em bateladas posteriores.

Em relação às características do PRG e do PRGA, o teor de umidade e perda ao fogo atenderam as exigências da NBR 12653 (ABNT, 2004). Porém, o a fixação mínima de Ca(OH)_2 no ensaio de Chapelle modificado indicou a baixa reatividade do material.

A análise de composição química por meio de FRX apresentou predominantemente óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) nas amostras de do PRG e do PRGA. Já a análise de DRX mostrou a presença de SiO_2 , albita e microclina, como é característico para amostras de rocha granítica. Além disso, as amostras não apresentaram halo amorfo, o que evidencia que não há reatividade dos materiais em estudo.

Os testes que avaliaram a reatividade da matriz de cimento Portland indicaram que o pó de rocha granítica não atendeu os requisitos físicos mínimos de resistência exigidos nos ensaios de ID e IAP e portanto, não podem ser classificados como pozolânicos, corroborando com os resultados encontrados nos testes anteriores.

Evidenciado a não reatividade do PRG e do PRGA, os estudos das substituições em pasta de cimento demonstram o desempenho satisfatório dos materiais como fíler. A substituição parcial do cimento em matriz de cimento Portland pelo pó de rocha granítica mostra-se promissora, principalmente na porcentagem de 10%.

Assim, baseado nos conceitos da economia circular, a utilização do pó de rocha granítica apresenta como uma ótima alternativa como adsorvente no tratamento do efluente contendo o corante *Basazol Yellow 5G*, principalmente considerando que é um material abundante e subaproveitado. Além disso, a possibilidade de destinar o material adsorvente pós adsorção por meio da sua utilização como substituição parcial do cimento auxilia na resolução de uma das maiores problemáticas do tratamento de efluentes via adsorção, auxiliando na redução de impactos ambientais e fechando ciclos industriais.

REFERENCIAS

ABEBE, B.; MURTHY, H. C. A.; AMARE, E. Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, p. 100336, 2020.

ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. **Usos de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos**. 2015. Disponível em: <<http://abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 20 de nov. 2022.

ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A, CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na Descrição da Adsorção de Boro em Solos Altamente Intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, p. 379-387, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NM 18:2012**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NM 24:2002**: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5751**: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5752**: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para Concreto - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7222**: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12653**: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13281**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

AHMED, N. A. S.; LATIF, M. L. A.; SANAD, S. A.; MOHAMMED, S. A. R. Utilization of industrial granitic waste as adsorbent for phosphate ions from wastewater. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 11, n. 10, p. 184– 194, 2020.

ALESSANDRETTI, I.; RIGUETO, C. V. T. R.; NAZARI, M. T.; ROSSETO, M.; DETTMER, A. Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106743, 2021.

ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317–322, 2014.

ALMEIDA, L. **Valorização de pó de rocha: aplicação na descoloração de solução sintética e efluente industrial**. 2022. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2022.

ALOTHMAN, Z. A.; HABIL, M. A.; ALI, Rahmat; GHAFAR, A. A.; HASSOUNA, M.S.E. Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. **Arabian Journal of Chemistry**, v.7, n.6, p.1148-1158, dez. 2014.

ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ANDRIOLO, F. R. **Usos e abusos do pó de pedra em diversos tipos de concreto.** In: **Seminário: O uso da fração fina da britagem.** II SUFFIB, São Paulo, 2005. **Anais**, São Paulo, EFUSP, 2005.

ARAÚJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **História do papel no Mundo.** São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/saibamais/historia/index.html>>. Acesso em: 01 dez. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS – ABRE 2021. **Dados do Setor.** Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/>>. Acesso em: 17 dezembro de 2022.

AZEVEDO, J. L. A Economia Circular Aplicada no Brasil: uma análise a partir dos instrumentos legais existentes para a logística reversa. In: **XI Congresso Nacional De Excelência Em Gestão.** 2015.

BAÍA, L. L. M. **Projeto e execução de revestimento de argamassa.** São Paulo: O Nome da Rosa, 2000.

BAIRD, R. B. *et al.* **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington, DC: American public health association, 2012.

BANSAL R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption.** 1 ed. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2005. 497 p.

BARBOSA, J. M. **A influência da moagem na atividade pozolânica do resíduo de granito.** 2017. Dissertação (Mestrado) – Curso de pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

BENDER, A. F.; SOUZA, J. B. de; VIDAL, C. M. de S. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. **Ciência Florestal**, v. 29, n. 2, p. 571-582, 2019.

BENKHAYA, S.; EL HARFI, S.; EL HARFI, A. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. **Applied Journal of Environmental Engineering Science**, v. 3, n. 3, p. 00000-3 N° 3 (2017) 311-320, 2017.

BERNARDO, J. C. **Caracterização Mineralógica e Mecânica de Rochas Graníticas Expostas a Elevadas Temperaturas.** 2020. Dissertação (Mestrado) –Mestrado em Geologia Economica, Universidade de Lisboa, 2020.

BICUDO, B.; VAN HALEN, D.; TRIKANNAD, S. A.; FERRERO, G. Low voltage iron electrocoagulation as a tertiary treatment of municipal wastewater: removal of enteric

pathogen indicators and antibiotic-resistant bacteria. **Water Research**. v. 188. p. 116500, 2021.

BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E. A., VEIT, M.T., TAVARES, C. R. G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.

BRASIL, Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010 - **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 18 nov. 2020.

BRASIL. Serviço Brasileiro de Normas Técnicas – BRT. **Dossiê Técnico, Produção de Embalagens de Papel**, 2007. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/>>. Acesso em: 28 de novembro de 2020.

BRITO, N. B.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n. 2, p. 36-47, 2012.

CALCIOLARI, A. R.; PIRES, N. J.; TRUGILHO, P. F.; JUNIOR, M. G. Remoção do corante azul de metileno de solução aquosa usando biomassa de pele prata de café (coffee silverskin) como bioadsorvente de baixo custo. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, n. 03, 2022.

CAMARINI, G.; SOARES, M. Propriedades de argamassas de cimento produzidas com resíduo de isolador de porcelana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, p. 11966, 2018.

CAMPITELLI, V. C. **Fundamentos da dosagens de concreto**. Editora UEPG. 1ª Edição. 2011.

CAVALCANTI, J. E. W de A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda, 3ª edição ampliada, 2016.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CHAVES, J. W. R.; ALMEIDA, L. C.; OLIVEIRA, F. H. L.; CHAVES, F. J.; AGUIAR FILHO, J. A L. A importância do processo de britagem na forma dos agregados utilizados em tratamentos superficiais. **Revista Estradas**, n. 26, p. 21, 2021.

CHEN, G.; Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11 - 41, 2004.

CARDOSO, N. R. **A China e seu novo modelo de desenvolvimento Sustentável**. 2015. Monografia - Curso de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

CHAPLIN, C. **Chaplin - Vida e Pensamentos**. Sumaré: Martin Claret. p.188, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. Projeto PR ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2001.

CHINCHILLA, D. A. **Petrogênese e Evolução Tectônica de Rochas Graníticas da Região de Garzón, Cordilheira Oriental da Colômbia**. 2018. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

CIRINO, M. A. G. **Estudos de Pastas de Cimento Portland com Adições de Cinzas de Carvão Mineral para Uso na Cimentação de Poços de Petróleo**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

CHAN, S.; TAN, Y. P.; ABDULLAH, A. H.; ONG, S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 306-315, abr. 2016.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho**. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 25 nov. 2020.

COSENZA, J. P.; DE ANDRADE, E. M.; DE ASSUNÇÃO, G. M. Economia circular como alternativa para o crescimento sustentável brasileiro: análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 9, n. 1, p. 16147, 2020.

COSTA, L. C. **Avaliação da Reatividade de Rochas vulcânicas do Rio Grande do Sul e da Utilização dos Finos de Britagem de Mitigação da reação Álcali Agregado**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Complexo de Ensino Superior Meridional, Passo Fundo, 2019.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent:

Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97-110, fev. 2007.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação**: Princípios e aplicações. [S.l.: s.n.], 2004.

DAL MOLIN, D. C. C.. **Capítulo 8: Adições minerais**. In: G. C. Isaia. (Org.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª Edição. Editora IBRACON. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2011.

DANTAS, M. H. A. **Avaliação dos efeitos da adição de nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2013.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 93, n. 1-3, p.135-224, out. 2001.

DELGOBO, E. S.; CORREA, J. **Aproveitamento de Subproduto Cervejeiro na Biossorção do Corante Têxtil Amarelo Reafix B8G: Estudo Cinético, Equilíbrio e Termodinâmico**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

DELLE-SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **Journal of Physical and Chemical Reference**. V. 30, n. 1, p. 187-439, 2001.

DEOLIN, M. H. da S. Encontro Internacional de Produção Científica, 8, 2013, Maringá. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. Maringá, Paraná: Cesumar, 2013. 4 p.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, 2006.

DUARTE, J. B.. **Estudo da substituição de agregados miúdos naturais por pó de pedra em concreto de cimento Portland**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

EL QADA, E.N.; ALLEN, S.J.; WALKER, G.M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, p. 174–184, 2008.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the circular economy 1: economic and business rationale for an accelerated transition**. Cowes, Isle of Wight: Ellen MacArthur Foundation, 2012.

EREN, E.; AFSIN, B. E. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 162–167, 2007.

EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R. C.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; SILVA, L. G. A. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 60–68, 2002.

FAIRBAIRN, E. M. R.; DE PAULA, T. P., CORDEIRO, G. C., AMERICANO, B. B.; TOLEDO FILHO, R. D. Evaluation of partial clinker replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emission reductions and potential for carbon credits. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 5, n. 2, p. 229 -251, abril 2012.

FERREIRA, K. C; **Estudo de parâmetros físicoquímicos para a produção de argamassa utilizando resíduos industriais e da construção civil**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

FIEP. **Rotas Estratégicas para o Futuro da Indústria Paranaense 2031**. Curitiba: Sistema FIEP, 2019.

FIGUEIRA, H. V.; LUZ, A. B. da; ALMEIDA, S. L. M. de. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro, p. 143 – 211, 2010.

FILLA, J. C. **Estudo da utilização do pó ultrafino de basalto como adição na preparação de um cimento mitigador de reação álcali-sílica**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2009.

FONSECA, G. C. **Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. L. R. L.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.124, p.329-336, feb. 2016.

FORMIGONI, M. W.; GODINHO, D. S. S.; JUNCA, E.; ANTUNES, E. G. P. Substituição do cimento Portland por resíduo de placa cerâmica em argamassa. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. São Paulo, v. 16, n. 1, p. 62 – 67, jan-mar, 2019.

FORTUNATO, M.; MARTINS, B. H. R.; CASALI, J. M.; COLLODETTI, G.; BETIOLI, A. M. Estudo da substituição de cimento Portland pelo fino de britagem em argamassa autoadensável. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Edição Especial, p. 1- 10, Fevereiro, 2019.

FREIRE, L. F. A.; FORMIGA, W. J. F.; LAGDEN, M. G.; DE LUNA; ALVES, A. S.; F. de L.; CORRÊA, M. de A.; DOS SANTOS, M. A. G. Avaliação da Adsorção de Efluente Têxtil por Compósitos de Quitosana. **Revista Processos Químicos**, v. 12, n. 24, p. 9-17, 2018.

FUGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção do azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 955 -959, 2009.

GEANKOPLIS, C.J. Transport process and separation process principles. **Prentice Hall Professional Technical reference**, New Jersey, 4 ed., p. 760 – 776, 2003.

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

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2021: uma análise crítica a partir de métodos complementares**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GUIMARÃES, T. **Avaliação da adsorção do Cobre (II) e Cromo (III) utilizando resíduos de mármore branco como material adsorvente não convencional e de baixo custo**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, 2018.

GUO, Z.; *et al.* Adsorption Thermodynamics and kinetics of yombine onto strong acid cation exchange fiber. **Journal of Taiwan Institute of Chemicals Engineers**, v. 71, p. 1-12, 2017.

GRACH, F. C. **Incorporação de resíduos de embalagens pós-consumo provenientes das agroindústrias na fabricação de bandejas de polpa moldada**. 2006. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 01, p. 71-78, 2000.

HASSEMER, M.E. N.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 900-9004, 2012.

HAWERROTH, M. **Utilização de subproduto mineral para remoção do corante Basazol Yellow 5G**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2020.

HINES, A. L., MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. Prentice-Hall PTR: New Jersey, 1985. 542p.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v.34, p.451-465, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 70, n. [], p.115-124, jan. 1998.

HONORIO, J. F. **Emprego da Casca de Soja como adsorvente na Remoção de Corantes Reativos Têxteis**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

HOPPE FILHO, J.; SOUZA, D.J.; MEDEIROS, M. H. F. de; PEREIRA, E.; PORTELA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**, v. 61, p. 168-177. 2015.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V.A.; MEDEIROS, M.H.F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria(TG/DTG) e Chapelle modificado. **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, 2017.

IDEIA CIRCULAR. **O que é economia circular?**. 2021. Disponível em: < <https://www.ideiacircular.com/economia-circular>>. Acesso em: 02 jan. 2023.

ITAMBÉ (2021). Cimento Portland composto por filer. **Relatório de ensaio**. Disponível em: < <https://www.cimentoitambe.com.br/relatorios-de-ensaio/?pro=368&chave=2021-13>>. Acesso em: 27/12/2022.

IUPAC – International union of pure and applied chemistry. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units – appendix II**. Pure & Appl Chem. Vol 46. P. 71 – 90. 1976.

JOHN, S.; SOLOMAN, P. A.; FASNABI, P. A. Study on removal of Acetamiprid from wastewater by electrocoagulation. **Procedia Technology**, v. 24, p. 619 - 630, 2016.

JOSUÉ, Tatiana Gulminie. **Avaliação da eficiência da estação de tratamento de esgoto gertrudes composta por reator anaeróbio e filtro percolador na cidade de Ponta Grossa**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.

KAMMRADT, P. B., **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. Dissertação, (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KAPOOR, R. T.; DANISH, M.; SINGH, R. S.; RAFATULLAH, M; KHALIL, A.. Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102255, 2021.

KEUM, D. K.; CHOI, B. J.; BAIK, M. H.; HAHN, P.S. Uranium (VI) adsorption and transport in crushed granite. **Environmental Engineering Research**. v. 7(2), p. 103-111, 2002. DOI: <https://doi.org/10.4491/eer.2002.7.2.103>

KHANDEGAR V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management - Elsevier*. v. 25, p. 949 - 963, 2013.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. de. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KWOK, Y.K., WONG, H.Y., LAU, K.W. Pricing Algorithms of Multivariate Path Dependent Options. **Journal of Complexity**, v. 17, p.773, 2001.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar**, [s.i.], v.4, p. 1-39, 1898.

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

LOCATELLI, E.; MARQUES, C. R. M.; ROSSI, E.; MELO, A. R. Utilização da casca de aipim como adsorvente natural para a remoção de corante têxtil. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 15, n. 1, 2023.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectro de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670 – 673, 2004.

LU, P. J.; LIN, H.; YU, W.; CHERN, J. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 2, p. 305-311, 2011.

LUCENA, L. M. **Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (Coccus Nucifera L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

LUZ, A. B.; COELHO, J. M. Capítulo 19. Feldspato. **Rochas e Minerais Industriais - CETEM**, p. 413-429. 2005.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com Daphnia Similis**. 2010. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências na área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MAINARDIS, M.; MULLONI, S.; CATENACCI, A.; DANIELIS, M.; FURLANI, E.; MASCHIO, S.; GOI, D. Sustainable Alternatives for Tertiary Treatment of Pulp and Paper Wastewater. **Sustainability**, v. 14, n. 10, p. 6047, 2022.

MARIN, P. **Remoção do Corante Azul Reativo 5G em Coluna de Leito Fixo Empacotada com Adsorvente Comercial DOWEX OPTIPORE SD-2**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Toledo, 2013.

MARTINEZ, K. Y. P. **Planejamento da produção na indústria de embalagens de polpa moldada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

MCCABE, W. L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Mcgraw-hill's, 1993. 1130 p.

MCKAY, Gordon; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15-20, 1980.

MEENA, A. K.; KADIRVELU, K.; MISHRAA, G. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, n. 3, p. 619 -625, 2008.

MELLO, D. **Análise das condições competitivas da indústria de papel de embalagens do estado de Santa Catarina**. 2002. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós Graduação em Economia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MENDONÇA, A. M. G. D.; DUARTE, E. V. N.; LIRA, Y. C.; SILVA, C. C. V. P.; LUZ, T. E. B.; GUERRA, T. D.; PEREIRA, T. H. S.; DINIZ, M. I. L. Utilização do resíduo de mármore na produção de argamassa. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 5, p. 44238-44247, 2021.

MENEZES, A. L. R. *et al.* Influência da adição de pó de pedra no bloco intertravado. **22º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal, 2016.

MENOSSE, R. T. *et al.* Pó de Pedra: uma alternativa ou um complemento ao uso da areia na elaboração de misturas de concreto?. **Holos Environment**, v. 10, n. 2, p. 209-222, 2010.

MENOSSE, R. T. **Utilização do pó de pedra basáltica em substituição à areia natural do concreto**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2004.

METCALF, E. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5ª edição. Porto Alegre: AMGH. 2016.

MOHAMED, M. A.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; OTHMAN, M. H. D.; RAHMAN, M. A. Chapter 01 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. **Membrane Characterization**. Elsevier, p. 3-29. 2017.

MOARES, L. A. R. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P., Gomes, J. A. G.; KESMEZ, M.; Parga, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 199 - 210, 2004.

MOURA, A. A. **Argamassa com substituição parcial do cimento por resíduos industriais**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

NAKANISHI, Erika Y.; FRÍAS, Moises; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Sagranio; SANTOS, Sérgio F.; RODRIGUES, Michelle S.; RODRIGUES, Olga; SAVASTANO, Holmer Junior. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 391-398, 2014.

NASCIMENTO, G. B. **Caracterização e utilização de pó-de-pedra em revestimentos para restauração de edificações históricas em estilo art déco**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

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

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**, 4th Edition. Pitman Publishing Comp. Ltd., New York, 1995.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/>> Acesso em: 10/01/2021.

OLIVEIRA, F. R. de; FRANÇA, S. L. B.; RANGEL, L. A. D. Princípios de economia circular para o desenvolvimento de produtos em arranjos produtivos locais. **Interações (Campo Grande)**, v. 20, p. 1179-1193, 2019.

OLIVEIRA, S. P. de. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO**. 2012. 80f. Dissertação (Mestrado de Geociências) - Universidade Federal do Mato Grosso. Cuiabá, 2012.

PASCHOAL, F. M. M; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v.28, p.766-772, 2005.

PASSARETTI, M. G.; NINAGO, M. D.; PAULO, C. I.; PETIT, H. A.; IRASSARC, E. F.; VEGA, D. A.; VILLAR, M. A.; LÓPEZ, O. V. Biocomposites based on thermoplastic starch and granite sand quarry waste. **Journal of renewable materials**, v. 7, n. 4, p. 393-402, 2019.

PAVIA, D. L.; *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. 5 ed. Cengage Learning, 2015.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. McGraw-Hill, 7a edição: New York, 1997.

PESSOA, G. P. **Estudo da remoção de cor de efluente têxtil por eletrocoagulação**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

PIETROBELLI, J. M. T. de A. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE BIOSORÇÃO DOS ÍONS Cd (II), Cu (II) E Zn (II) PELA MACRÓFITA EGERIA DENSA**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

PIETROBELLI, J. M. T. de A. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa**. 2012. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

PIGATTO, J. **Adsorção mono e multicomponente de íons metálicos presentes em águas de abastecimento utilizando coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) como adsorvente**. 2018. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2018.

RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, A.; AGUILAR-FLORES, C.; APARICIO-SAGUILÁN, A. Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl análisis en la huella dactilar de espectros FTIR de polímeros que contienen etileno. **Revista DYNA**, v. 86, n. 209, p. 198–205, 2019.

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

RAYMUNDI, J. B.; HOENNICKE, M.; BARCELLOS, I. O. Study adsorption isotherms of solutions of reactive dye *Yellow* procion H-EXL in rice husk ash. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 10, p. 66057-66075, 2022.

REIS, M. C.. **Incorporação de resíduos de carvão vegetal em argamassas cimentícias**. 2019. Dissertação (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

RIBEIRO, K. F. A. *et al.* Estudo da substituição da areia pelo pó de pedra como agregado miúdo em argamassa. **Anais do 4º Encontro em Engenharia de Edificação e Ambiental**, p. 23-24, 2016.

RIBEIRO, T. da S. **Aspectos fundamentais da remoção de boro contido em efluentes aquosos por eletrocoagulação**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2017.

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

RICACZESKI, C. C. *et al.* Estudo da remoção da cor de um efluente industrial a partir do fungo *Phanerochaete chrysosporium*. **IX Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção**. Ponta Grossa, 2019.

ROMANO, R.C.O. *et al.* Influência da condição de mistura na dispersão de sílica ativa. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, 2006. In: **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR.

SÁ, M. V. V. A. **Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos**. 2006. Tese

(Doutorado) – Programa de pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SÁ, B. C. **Extensão do ciclo de vida das embalagens: estratégias para desenvolvimento e implementação dos conceitos de extensão do ciclo de vida das embalagens através da reutilização**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Design de Produto e Espaço, Universidade Europeia. Lisboa, 2019.

SALLEH, M. A. M.; MAHMAOUND, D. K; KARIM, W. A. W. A; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, p. 1-13, 2011.

SANOVO – **Sanovo Grenpack. Bandeja para Exportação** (Small Cargo). Disponível em: <<https://sanovo.com.br/portfolio-item/bandeja-para-ovos-small/>> Acesso em: 10 dez. 2020.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

SANTOS, B. S. *et al.* Utilização do pó de pedra em substituição ao agregado miúdo do concreto. **2º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**. Foz de Iguaçu/PR, 2019.

SANTOS, E. O. **Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SAVASTANO Jr. H. **Materiais à base de cimento reforçado com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo**. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica – USP, São Paulo, 2000.

SCHNEIDER, J. **Avaliação da Eletrocoagulação e Otimização de Processo Microbiológico de Tratamento de Efluente de uma Indústria de Cosméticos**. 2022. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2022.

SCHABBACH, L. M. **Utilização de espectrometria na caracterização e predição de cores de esmaltes cerâmicos monocromáticos opacos**. 2004. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* EMPREGO DE CINZAS RESIDUAIS DA QUEIMA EM CALDEIRAS NA ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 2, n. 1, p. 218-226, 2015.

SCHEUFELE, F. B. **Estudo da Remoção do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço de Cana-De-Açúcar como Adsorvente**. 2014. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

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

SEO, S. **A Review and Comparison of Methods for Detecting Outliers in Univariate Data Sets**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública, Universidade de Pittsburgh, Pennsylvania, 2006.

SILVA, B. C. da. **Biossorção do corante Amarelo Reafix B8G a partir do bagaço de malte em batelada e sistema contínuo: avaliação experimental e simulação fluidodinâmica computacional**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

SILVA, W. L. L. da; DE OLIVEIRA, S. P.. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012.

SILVA, A. L. **Caracterização mineralógica por difração de Raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SILVA, J. DA; MACHADO, D. B.; KRENSKI, M. Avaliação da adsorção de corantes têxteis em metacaulim, p. 490-496. In: **Anais do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. São Paulo: Blucher, 2019. ISSN 2359-1757.

SILVA, J. L. B. C.; PEQUENO, O. T. B. de L.; ROCHA, L. K. S.; ARAUJO, E. C. O.; MARCIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

SILVA, J. E. *et al.* Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Revista Virtual Química**, v. 10, n. 5, nov. 2018.

SING, K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201–2218, 1982.

SING, K. S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1984.

SIQUEIRA, T. P. L.; ANDRADE NETO, J. da S.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Adição de finos de rocha granítica e seus efeitos nas propriedades de argamassas autoadensáveis. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 20, n. 3, p. 451-466, jul./set. 2020.

SOLENIS. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ):** Corante Basazol Yellow 5G New (SOLENIS). 2017.

SOLENIS, 2022. **Pergasol Direct Dyes for Paper**. Disponível em: <<https://www.solenis.com/en/research-and-development/innovations/pergasol-direct-dyes-for-paper>>. Acesso em: 28 dez de 2022.

SOUZA, P. C.; PEREIRA, N. C.; RODRIGUES, P. H.; Jamarim, V. M.; ALMEIDA, G. B. E.; SANTOS, L. R.. Avaliação dos processos de eletrocoagulação e coagulação/floculação através do coagulante policloreto de alumínio no tratamento de efluente têxtil. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Fortaleza, 2016..

SPARKS, D.L. Kinetics of metal sorption reactions. In H.E. Allen, C.P. Huang, G.W. Bailey, and A.R. Bowers (eds.). **Metal speciation and contamination of soil**. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan. p. 35-58, 1995.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v.717, p. 137222, 2020.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARCK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J., SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TOMASSONI, F.; SCHENEIDER, E. E.; GIROLLETTI, C. L.; NAGEL-HASSAMER, M. E.; LAPOLLI, F. R. Aplicação do método estatístico DCCR na remoção de corantes em efluente têxtil por processo de eletrocoagulação. **Engenharia Ambiental e Sanitária: Interfaces do Conhecimento 2**. Editora Atena, v. 2, p. 231 – 243, 2019

UNEP. **United Nations Environment Programme**. International Resource Panel; United Nations Environment Programme. Sustainable Consumption; Production Branch. Decoupling natural resource use and environmental impacts from economic growth. UNEP/Earthprint, 2011.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V.; Equilibrium, kinetics, mechanism, and process desing for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and interface Sciece**, v. 286, p. 90 – 100, 2005.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VAZZOLER, J. dos. S. **Investigação de potencialidade pozolânica do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico para produção de pasta cimentícia**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

VAZ, L. G de L. *et al.* Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010.

VELOSO, L. de A. Dossiê Técnico, Corantes e pigmentos. **Serviço Brasileiro de respostas Técnicas**, 2012.

VEPSÄLÄINEN, M.; PULLIAINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Effect of electrochemical cell structure on natural organic matter (NOM) removal from surface water through electrocoagulation (EC). **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 20-27, 2012.

VIMOSSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**.148 , 354–364, 2009.

WAGH, P. B.; KUMAR, R.; PATEL, R. P.; SINGH, I. K.; INGALE, I. K.; GUPTA, S. C.; MAHADIK, D. B.; RAO, A. V. Hydrophobicity Measurement Studies of Silica Aerogels using FTIR Spectroscopy , Weight Difference Method , Contact Angle Method and KF Titration Method. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**, v. 5, n. 3, p. 2350–2359, 2015.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2021.

YAGUB, M. T. *et al.*, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p.172-184, 2014.

ZHANG, Z., MOGHADDAM, L., O'HARA, I.M., DOHERTY, W.O.S. Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v.178, p.122– 128, 2011.

ZHANG, Z.G., MAO, Z., Liu, X., ZHANG, Y.G., BRODHOLT, J. Stability and Reactions of CaCO₃ Polymorphs in the Earth's Deep Mantle. **Journal of Geophysical Research-Solid Earth**, 123(8), 6491-6500, 2018.