

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DAIANE CRISTINE KUHN

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLUÇÃO AQUOSA
UTILIZANDO NOVO COMPÓSITO DESENVOLVIDO A PARTIR DE CONCRETO
AERADO AUTOCLAVADO COM CIMENTO BRANCO**

CURITIBA

2023

DAIANE CRISTINE KUHN

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLUÇÃO AQUOSA
UTILIZANDO NOVO COMPÓSITO DESENVOLVIDO A PARTIR DE CONCRETO
AERADO AUTOCLAVADO COM CIMENTO BRANCO**

**Phosphate adsorption and desorption in solution using new composite
developed from aerated concrete autoclaved with white cement**

Tese de doutorado apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

CURITIBA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/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). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



DAIANE CRISTINE KUHN

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO NOVO
COMPÓSITO DESENVOLVIDO A PARTIR DE CONCRETO AERADO AUTOCLAVADO COM CIMENTO
BRANCO**

Trabalho de pesquisa de doutorado
apresentado como requisito para obtenção
do título de Doutora Em Engenharia Civil da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR). Área de concentração: Meio
Ambiente.

Data de aprovação: 31 de Julho de 2023

Dra. Karina Querne De Carvalho Passig, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Ana Maria Alves Queiroz Da Silva, Doutorado - Instituto Politécnico de Bragança (Ipb)

Dr. Andre Nagalli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/07/2023.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Rosa e Darci.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por todas as graças recebidas.

A minha querida orientadora Prof^a. Dr^a. Karina Querne de Carvalho Passig, uma pessoa excepcional, sempre muito solícita e atenciosa. Agradeço por todo apoio, pelo conhecimento compartilhado e pela amizade.

Ao coorientador Prof. Dr. Fernando Hermes Passig pelas ideias e conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. Wellington Mazer do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela gentileza em ceder o bloco de concreto aerado autoclavado e o cimento branco para utilização nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Murilo Tavares de Luna do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará (UFC) pela grande ajuda ao realizar simulações com o Modelo de Difusão de Poros.

Aos professores membros da banca de qualificação e defesa final, Prof^a. Dr^a. Ana Maria Alves Queiroz da Silva (IPB-PT), Prof^a. Dr^a. Carla Bastos Vidal (UTFPR), Prof. Dr. André Nagalli, Prof. Dr. Fernando Hermes Passig (UTFPR), Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi (UFPR) e Prof^a. Dr^a. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues (UTFPR), pelo tempo dedicado à correção e pelas contribuições realizadas para enriquecer esta pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) por todo conhecimento compartilhado, ajuda e disponibilidade.

Ao Felipe Perretto por tornar possível a realização dos ensaios de granulometria, porosimetria, picnometria, análises termogravimétricas nos Laboratórios do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), sede Ecoville.

À Rubia Camila Ronqui Bottini pela realização das análises de FTIR e análises de cálcio no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), sede Ecoville.

Ao Alexandre José Gonçalves pelas análises de MEV e DRX realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento

Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba.

Ao Everton Pianaro Angelo, pelo companheirismo, amor e palavras de incentivo. Obrigada por todo esforço e sacrifício para tornar meus dias mais felizes durante o doutorado.

Aos meus amados pais, Rosa Petry Kuhn e Darci Kuhn, sempre presentes em pensamento, pelo apoio e incentivo, mesmo que à distância. Vocês me inspiram.

A minha querida irmã Daniele Kuhn pelas palavras amigas.

A todos os queridos colegas pesquisadores do Laboratório de Saneamento, pela ajuda, troca de conhecimento, momentos de descontração e pela amizade construída. Agradeço em especial ao Lucas Lacerda Cabral, Izadora Consalter Pereira, Naiara Ammes Morandini, Regiane Calisto, Paula Letícia Freitas e Daiane Cristina de Freitas.

Ao Guilherme Rambaldi pela pesquisa realizada em conjunto nos testes em coluna de leito fixo.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e, principalmente, ao Laboratório de Saneamento, pela estrutura para realização desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e UTFPR/Recursos Próprios, pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização desta pesquisa, muito obrigada.

RESUMO

KUHN, D. C. **Adsorção e dessorção de fosfato em solução aquosa utilizando novo compósito desenvolvido a partir de concreto aerado autoclavado com cimento branco**. 2023. 260 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

A adsorção de fosfato (PO_4^{3-}) de soluções aquosas em resíduos de construção à base de concreto representa uma técnica de baixo custo, não tóxica e sustentável, minimizando impactos ambientais e prevenindo problemas de saúde. Neste trabalho foram avaliadas a adsorção e a dessorção do PO_4^{3-} de soluções aquosas usando concreto aerado autoclavado (CA), cimento branco (CB) e concreto aerado autoclavado ativado com cimento branco (CC), representando um adsorvente inovador. Características texturais, morfológicas e físico-químicas foram determinadas nos adsorventes. Posteriormente, foram realizados ensaios para obtenção das condições ótimas com planejamento estatístico pelo método do delineamento composto central rotacional (DCCR). Ensaios cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos de adsorção e dessorção (25, 35 e 45 °C) foram executados a partir das condições ótimas verificadas. Ensaios com ciclos de adsorção e dessorção de PO_4^{3-} foram realizados. Para adsorção em coluna de leito de fixo, foi realizado o DCCR, variando a vazão afluyente e a massa dos adsorventes. A ativação modificou algumas propriedades dos adsorventes, aumentando a rugosidade e irregularidade na superfície do CC. Além disso, maiores teores de CaO foram observadas no CC (59,52%) em relação ao CA (9,91%), influenciando no mecanismo de adsorção. As eficiências de adsorção nas condições ótimas no CA, CC e CB resultaram em 99,99, 99,99 e 96,60%, respectivamente. O modelo de PSO representou melhor a adsorção para CA (0,29 mg g⁻¹; pH 6,35). Para CC (0,54 mg g⁻¹; pH 6,53) e CB (54,68 mg g⁻¹; pH 7,5) os modelos de PPO e PSO representaram melhor a adsorção. Nas isotermas de adsorção, o modelo de Freundlich se destacou para CA (9,10 mg g⁻¹). Os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson melhor representaram a adsorção no CC (3,90 mg g⁻¹). Para CB (59,53 mg g⁻¹), os modelos de Redlich-Peterson, Freundlich e Langmuir se destacaram na adsorção. Quanto a cinética da dessorção, foram obtidas capacidades de dessorção para CA e CC de 0,19 e 0,39 mg g⁻¹. Os ensaios de isoterma de dessorção revelaram capacidades de dessorção de 0,45 e 1,97 mg g⁻¹ para CA e CC. Não foi observada dessorção para CB. A adsorção (no CA, CC e CB) e a dessorção (no CA e CC) apresentaram reações espontâneas de natureza exotérmica e endotérmica. Após os ciclos de adsorção/dessorção as eficiências de adsorção diminuíram para CA e CC. Por outro lado, a eficiência de dessorção aumentou para CA e diminuiu para CC após os ciclos. Os mecanismos propostos para a adsorção estão relacionados à adsorção em hidróxidos e óxidos de Fe e Al, precipitação de fosfatos de cálcio e atração eletrostática. Os mecanismos propostos da dessorção são a repulsão eletrostática e a troca iônica para CA e CC. Nos ensaios com a coluna de leito fixo foram obtidas as condições ótimas de vazão afluyente e massa de adsorvente para CA (8,44 g e 1,30 mL min⁻¹), CC (5,00 g e 1,00 mL min⁻¹) e CB (0,27 g e 3,50 mL min⁻¹). Os adsorventes alternativos CA, CC e CB foram adequados para aumentar a capacidade de adsorção e dessorção de fosfato.

Palavras-chave: resíduos de construção e demolição; eutrofização; cinética; isoterma.

ABSTRACT

KUHN, D. C. **Phosphate adsorption and desorption in solution using new composite developed from aerated concrete autoclaved with white cement.** 2023. 260 p. Thesis (Doctorate in Civil Engineering) – Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2023.

Phosphate (PO_4^{3-}) adsorption from aqueous solutions in concrete-based construction waste represents a low-cost, non-toxic, and sustainable technique, minimizing environmental impacts and preventing health problems. In this work, the adsorption and desorption of PO_4^{3-} from aqueous solutions using autoclaved aerated concrete (CA), white cement (CB), and autoclaved aerated concrete activated with white cement (CC) were evaluated, representing an innovative adsorbent. Textured, morphological, and physical-chemical characteristics were determined in the adsorbents. Subsequently, tests were carried out to obtain optimal conditions with statistical planning using the rotational central composite design (DCCR) method. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic adsorption and desorption tests (25, 35, and 45 °C) were performed based on the verified optimal conditions. Assays with phosphate adsorption and desorption cycles were conducted. For adsorption in a fixed bed column, the DCCR was carried out, varying the influent flow and the mass of the adsorbents. Activation modified some properties of the adsorbents, increasing roughness and irregularity on the CC surface. Furthermore, higher CaO contents were observed in CC (59.52%) compared to CA (9.91%), influencing adsorption. Adsorption efficiencies under optimal conditions in CA, CC, and CB resulted in 99.99, 99.99 and 96.60%, respectively. The PSO model better represented the adsorption for CA (0.29 mg g^{-1} ; pH 6.35). For CC (0.54 mg g^{-1} ; pH 6.53) and CB (54.68 mg g^{-1} ; pH 7.5) the PFO and PSO models better represented the adsorption. In the adsorption isotherms, the Freundlich model stood out for CA (9.10 mg g^{-1}). The Langmuir and Redlich-Peterson models better represented the adsorption in CC (3.90 mg g^{-1}). For CB (59.53 mg g^{-1}), the Redlich-Peterson, Freundlich, and Langmuir models excelled in adsorption. As for transfer kinetics, transfer resources for AC and CC were 0.19 and 0.39 mg g^{-1} . Desorption isotherm tests revealed desorption capacities of 0.45 and 1.97 mg g^{-1} for CA and CC. No desorption was observed for CB. Adsorption (in CA, CC, and CB) and desorption (in CA and CC) showed spontaneous reactions of exothermic and endothermic nature. After the adsorption/desorption cycles, the adsorption efficiencies decreased for CA and CC. On the other hand, the desorption efficiency increased for CA and decreased for CC after the cycles. The proposed mechanisms for adsorption are related to adsorption on Fe and Al hydroxides and oxides, precipitation of calcium phosphates, and electrostatic attraction. The proposed desorption mechanisms are electrostatic repulsion and ion exchange for AC and DC. In the assays with the fixed bed column, the optimal conditions of influent flow and adsorbent mass were obtained for CA (8.44 g and 1.30 mL min^{-1}), CC (5.00 g and 1.00 mL min^{-1}) and CB (0.27 g and 3.50 mL min^{-1}). The alternative adsorbents CA, CC, and CB were suitable for increasing the phosphate adsorption and desorption capacity.

Keywords: construction and demolition waste; eutrophication; kinetics; isotherm.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Países com maior extração mundial de rocha de fosfato em 2021.	31
Figura 2 - Distribuição do fósforo nos esgotos sanitários	35
Figura 3 - Etapas do processo cinético de adsorção	50
Figura 4 - Isotermas de adsorção	53
Figura 5 - Classificação das isotermas de adsorção	54
Figura 6 - Representação da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo	66
Figura 7 - Fluxograma de procedimentos experimentais adotados neste estudo	70
Figura 8 - Granulometrias do concreto aerado autoclavado (CA) após lavagem com água ultrapura	71
Figura 9 - Materiais adsorventes ao final da preparação	71
Figura 10 - Representação esquemática da coluna	107
Figura 11 - Resultado da determinação do pK_a para KH_2PO_4	114
Figura 12 - Resultado da análise de FTIR para KH_2PO_4	115
Figura 13 - Curvas analíticas do fosfato obtidas por espectrofotometria UV-VIS	116
Figura 14 - Curvas granulométricas das amostras de CA e CB	118
Figura 15 - Análises de pH_{pcz} para CA, CC e CB	123
Figura 16 - Espectrogramas das amostras de a) CA antes da adsorção; b) CA após a adsorção; c) CC antes da adsorção; d) CC após a adsorção; e) CB antes da adsorção e f) CB após a adsorção	124
Figura 17 - Fotomicrografias obtidas por MEV para amostras de CA antes da adsorção (a) 1000x; (b) 5000x; e após a adsorção (c) 1000x; (d) 5000x	128
Figura 18 - Fotomicrografias obtidas por MEV para amostras de CC antes da adsorção (a) 1000x; (b) 5000x; e após a adsorção (c) 1000x; (d) 5000x	129
Figura 19 - Fotomicrografias obtidas por MEV para amostras de CB antes da adsorção (a) 1000x; (b) 5000x; e após a adsorção (c) 1000x; (d) 5000x	129
Figura 20 - Difractometria de Raios X antes e após a adsorção para amostras de a) CA; b) CC e c) CB	132

Figura 21 - Termogramas da análise termogravimétrica (ATG) antes e após a adsorção para amostras do (a) CA, (b) CC e (c) CB.....	136
Figura 22 - Variações do diâmetro de poros das amostras CA, CC e CB	140
Figura 23 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos adsorventes CA, CC e CB.....	140
Figura 24 - Gráfico da porosidade em função do diâmetro dos poros.....	141
Figura 25 - Gráfico de Pareto para CA.....	144
Figura 26 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CA	146
Figura 27 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para as eficiências de remoção de fosfato com CA.....	147
Figura 28 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CA para obtenção da condição ótima.....	148
Figura 29 - Gráfico de Pareto para CC.....	151
Figura 30 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b).....	152
Figura 31 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para as eficiências de remoção do fosfato com CC	153
Figura 32 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CC para obtenção da condição ótima.....	155
Figura 33 - Gráfico de Pareto para CB.....	157
Figura 34 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CB	159
Figura 35 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para as eficiências de remoção de fosfato com CB.....	160
Figura 36 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CB para obtenção da condição ótima.....	161
Figura 37 - Cinética de adsorção do fosfato no CA	164
Figura 38 - Cinética de adsorção do fosfato em CC.....	166
Figura 39 - Cinética de adsorção do fosfato no CB	168
Figura 40 - Modelo de difusão de poros para CA (a), CC (b) e CB (c)	171
Figura 41 - Isoterma de adsorção de fosfato no CA.....	175
Figura 42 - Isoterma de adsorção do fosfato no CC	177
Figura 43 - Isoterma de adsorção de fosfato em CB.....	180

Figura 44 - Termodinâmica de adsorção de fosfato em CA	185
Figura 45 - Termodinâmica de adsorção do fosfato no CC	187
Figura 46 - Termodinâmica de adsorção do fosfato no CB	188
Figura 47 - Efeito dos regenerantes e de seus diferentes pH na dessorção do fosfato de (a) CA e (b) CC	192
Figura 48 - Cinética de dessorção do fosfato do CA	194
Figura 49 - Cinética de dessorção do fosfato em CC.....	196
Figura 50 - Isoterma de dessorção do fosfato em CA.....	198
Figura 51 - Isoterma de dessorção do fosfato em CC.....	200
Figura 52 - Termodinâmica de dessorção do fosfato do CA	202
Figura 53 - Termodinâmica de dessorção do fosfato do CC	203
Figura 54 - Ciclos de adsorção/dessorção de fosfato para: a) CA e b) CC	205
Figura 55 - Mecanismos envolvidos na adsorção e dessorção de fosfato no CA, CC e CB.....	208
Figura 56 - Gráfico de Pareto para CA (a), CC (b) e CB (c), respectivamente.	215
Figura 57 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CA	217
Figura 58 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CC	218
Figura 59 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CB	219
Figura 60 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para os tempos de ruptura em 10% para CA.....	220
Figura 61 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para os tempos de ruptura em 10% para CC.....	221
Figura 62 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para os tempos de ruptura em 10% para CB.....	222
Figura 63 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CA (a), CC (b) e CB (c) para obtenção da condição ótima	224
Figura 64 - Curva de ruptura na condição ótima obtida para CA (a), CC (b) e CB (c)	229

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Tratamentos utilizados para remoção de fósforo	36
Quadro 2 - Estudos com resíduos de construção civil como adsorventes alternativos na remoção de fósforo.....	43
Quadro 3 - Comparação das principais características dos processos de fisissorção e quimissorção.	48
Quadro 4 - Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio	56
Quadro 5 - Estudos sobre dessorção de fosfato	62
Quadro 6 - Propriedades e características do Fosfato Monobásico de Potássio	72
Quadro 7 - Parâmetros e métodos utilizados para caracterização dos adsorventes	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Demanda mundial por fertilizantes (P_2O_5) em mil toneladas nos anos de 2015 a 2020.....	32
Tabela 2 -	Concentrações máximas de P conforme padrões de qualidade de água da Resolução CONAMA nº 357/2005.....	35
Tabela 3 -	Composição percentual de resíduos de construção e demolição.....	40
Tabela 4 -	Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CA.....	85
Tabela 5 -	Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para CA.....	85
Tabela 6 -	Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CC.....	87
Tabela 7 -	Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para CC.....	87
Tabela 8 -	Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CB.....	88
Tabela 9 -	Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para o CB.....	89
Tabela 10 -	Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CA.....	108
Tabela 11 -	Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para o CA.....	109
Tabela 12 -	Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CC.....	109
Tabela 13 -	Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para o CC.....	110
Tabela 14 -	Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CB.....	110
Tabela 15 -	Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para o CB.....	111
Tabela 16 -	Parâmetros físico-químicos a serem utilizados para caracterização e avaliação do tratamento por adsorção.....	113
Tabela 17 -	Parâmetros para validação da metodologia utilizada para obtenção das curvas analíticas.....	117
Tabela 18 -	Resultados dos teores de umidade, material volátil e cinzas para amostras de CA, CC e CB.....	119

Tabela 19 - Resultado das análises de picnometria de hélio para amostras de CA, CC e CB antes e após a adsorção	120
Tabela 20 - Resultados das análises de pH e pH _{pzc} para as amostras de CA, CC e CB.....	122
Tabela 21 - Grupos funcionais e suas bandas de adsorção no infravermelho	126
Tabela 22 - Resultados da análise de grupos funcionais para amostras de CA, CC e CB.....	127
Tabela 23 - Resultados da análise elementar (%) com espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) nas amostras de CA, CC e CB antes e após a adsorção	131
Tabela 24 - Fases identificadas nos ensaios de DRX das amostras de CA, CC e CB	133
Tabela 25 - Resultados da composição química (%) obtida por meio da análise de fluorescência de raios – X antes e após a adsorção para amostras de CA, CC e CB.....	134
Tabela 26 - Resultados da análise termogravimétrica das amostras de CA, CC e CB antes e após a adsorção.	136
Tabela 27 - Resultados da análise textural das amostras de CA, CC e CB	138
Tabela 28 - Delineamento experimental e variável resposta para CA.....	143
Tabela 29 - Efeitos estimados para remoção de fosfato para CA	143
Tabela 30 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato em CA.	145
Tabela 31 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CA	149
Tabela 32 - Delineamento experimental e variável resposta para CC.....	150
Tabela 33 - Efeitos estimados para remoção de fosfato para CC	150
Tabela 34 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato em CC.	151
Tabela 35 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CC	155
Tabela 36 - Delineamento experimental e variável resposta para CB.....	156
Tabela 37 - Efeitos estimados para remoção de fosfato para CB	157
Tabela 38 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato no CB .	158
Tabela 39 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CB	162
Tabela 40 - Condições ótimas obtidas para CA, CC e CB.....	163
Tabela 41 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção do fosfato no CA	164

Tabela 42 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para adsorção do fosfato em CC.....	167
Tabela 43 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para adsorção do fosfato em CB.....	169
Tabela 44 - Parâmetros das isoterma de Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Temkin para adsorção do fosfato no CA	176
Tabela 45 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Redlich Peterson para adsorção do fosfato no CC	178
Tabela 46 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Redlich Peterson para adsorção do fosfato no CB.....	181
Tabela 47 - Estudos isotérmicos de adsorção de fosfato em diferentes adsorventes oriundos de resíduos de construção civil	184
Tabela 48 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do fosfato no CA	186
Tabela 49 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fosfato em CC	187
Tabela 50 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do fosfato no CB	189
Tabela 51 - Concentrações de cálcio em CA, CC e CB.	191
Tabela 52 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para dessorção do fosfato do CA	195
Tabela 53 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para dessorção do fosfato em CC	196
Tabela 54 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips para adsorção do fosfato em CA.....	199
Tabela 55 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips para adsorção do fosfato em CC.....	200
Tabela 56 - Parâmetros termodinâmicos da dessorção do fosfato do CA	202
Tabela 57 - Parâmetros termodinâmicos da dessorção do fosfato do CC	204
Tabela 58 - Delineamento experimental e variável resposta da análise de adsorção em coluna com CA	212
Tabela 59 -Delineamento experimental e variável resposta da análise de adsorção em coluna com CC.....	215
Tabela 60 - Delineamento experimental e variável resposta da análise de adsorção em coluna com CB	213

Tabela 61 - Efeitos estimados para o tempo no ponto de ruptura (10%) para CA.....	217
Tabela 62 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato no CA, CC e CB.....	219
Tabela 63 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CA226	
Tabela 64 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CC226	
Tabela 65 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CB.....	230
Tabela 66 - Condições ótimas obtidas para CA, CC e CB.....	231
Tabela 67 - Taxa de uso do adsorvente (UR).....	229
Tabela 68 - Parâmetros obtidos pelos Modelos de Yoon-Nelson e Thomas..	234
Tabela 69 - Características das águas residuárias brutas e pós-tratamento primário, antes e depois do tratamento com CA, CC e CB	235

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ATG	Análise termogravimétrica
CA	Concreto aerado autoclavado
CC	Compósito de concreto aerado autoclavado
CB	Cimento branco
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DACOC	Departamento Acadêmico de Construção Civil
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	Difratometria de Raios-X
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
RCD	Resíduos de construção e demolição
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	OBJETIVOS	29
2.1	Objetivo geral	29
2.2	Objetivos específicos	29
3	REFERENCIAL TEÓRICO	30
3.1	O fósforo	30
3.1.1	Fósforo em ambientes aquáticos	33
3.1.2	Tratamento de efluentes contendo fósforo	36
3.2	Resíduos de construção civil	39
3.2.1	Reutilização dos resíduos de construção civil.....	41
3.2.2	Materiais adsorventes alternativos	42
<u>3.2.2.1</u>	<u>Concreto aerado autoclavado</u>	<u>44</u>
<u>3.2.2.2</u>	<u>Cimento branco</u>	<u>45</u>
3.3	Adsorção	47
3.3.1	Tipos de adsorção.....	47
3.3.3	Cinética de adsorção.....	50
<u>3.3.3.1</u>	<u>Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem</u>	<u>51</u>
<u>3.3.3.2</u>	<u>Modelo de Ho-Mckay – Pseudo-segunda ordem</u>	<u>51</u>
<u>3.3.3.3</u>	<u>Modelo de Elovich</u>	<u>52</u>
3.3.4	Isoterma de adsorção.....	53
<u>3.3.4.1</u>	<u>Modelo de Langmuir</u>	<u>55</u>
<u>3.3.4.2</u>	<u>Modelo de Freundlich</u>	<u>57</u>
<u>3.3.4.3</u>	<u>Modelo de Sips</u>	<u>57</u>
<u>3.3.4.4</u>	<u>Modelo de Redlich-Peterson</u>	<u>58</u>
<u>3.3.4.5</u>	<u>Temkin</u>	<u>59</u>
3.3.5	Termodinâmica de adsorção	59
3.4	Dessorção	61
3.4.1	Cinética de dessorção	63
<u>3.4.1.1</u>	<u>Modelo de pseudo-primeira ordem</u>	<u>63</u>
<u>3.4.1.2</u>	<u>Modelo de pseudo-segunda ordem</u>	<u>63</u>
3.5	Adsorção em coluna de leito fixo	64
3.6	Considerações finais da revisão da literatura	67

4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.2.1	Determinação do pK _a do adsorvato (PO ₄ ⁻³).....	72
4.2.2	Curvas analíticas do fosfato	73
4.3.1	Análise granulométrica	75
4.3.2	Teor de umidade, teor de material volátil e teor de cinzas	76
4.3.3	Massa específica real e volume médio	78
4.3.4	Determinação do pH	78
4.3.5	Ponto de carga zero (pH _{pcz})	79
4.3.6	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	80
4.3.7	Determinação dos grupos funcionais pelo método de Boehm	80
4.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (EDS)	82
4.3.9	Difratometria de Raio X (DRX)	82
4.3.10	Fluorescência de raio-X (FRX).....	83
4.3.11	Análise termogravimétrica (TG)	83
4.3.12	Análise textural por Adsorção/Dessorção de N ₂	84
4.3.13	Porosimetria de mercúrio	84
4.4	Ensaio de adsorção e dessorção em batelada	84
<u>4.4.1.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA)</u>	<u>85</u>
<u>4.4.1.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)</u>	<u>87</u>
<u>4.4.1.3</u>	<u>Cimento Branco (CB)</u>	<u>88</u>
<u>4.4.1.4</u>	<u>Tratamento dos dados experimentais em software</u>	<u>89</u>
4.4.2	Cinética de adsorção.....	90
<u>4.4.2.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA)</u>	<u>90</u>
<u>4.4.2.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)</u>	<u>91</u>
<u>4.4.2.3</u>	<u>Cimento Branco (CB)</u>	<u>92</u>
<u>4.4.2.4</u>	<u>Modelo de Difusão de Poros</u>	<u>93</u>
4.4.3	Isoterma de adsorção.....	94
<u>4.4.3.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA)</u>	<u>94</u>
<u>4.4.3.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)</u>	<u>95</u>
<u>4.4.3.3</u>	<u>Cimento Branco (CB)</u>	<u>95</u>
4.4.4	Termodinâmica de adsorção	96
<u>4.4.4.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA)</u>	<u>96</u>
<u>4.4.4.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)</u>	<u>96</u>

4.4.4.3	<u>Cimento Branco (CB).....</u>	<u>97</u>
4.4.5	Análise de Cálcio (Ca ²⁺).....	98
4.4.6	Ensaio de dessorção e escolha do regenerante e pH da solução.....	98
4.4.6.1	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>98</u>
4.4.6.2	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>100</u>
4.4.6.3	<u>Cimento Branco (CB).....</u>	<u>101</u>
4.4.7	Cinética de dessorção.....	101
4.4.7.1	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>101</u>
4.4.7.2	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>102</u>
4.4.8	Isoterma de dessorção.....	103
4.4.8.1	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>103</u>
4.4.8.2	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>103</u>
4.4.9	Termodinâmica de dessorção.....	104
4.4.9.1	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>104</u>
4.4.9.2	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>104</u>
4.4.10	Ciclos de adsorção e dessorção.....	105
4.4.10.1	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>105</u>
4.4.10.2	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>106</u>
4.5	Procedimento experimentais para adsorção em leito fixo	107
4.5.1	Modelos e análise de dados.....	111
4.6	Ensaio com efluente industrial na condição ótima	113
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	114
5.1	Caracterização do adsorvato KH₂PO₄	114
5.2	Curvas analíticas do adsorvato KH₂PO₄	116
5.3.1	Análise granulométrica.....	117
5.3.2	Análises de teor de umidade, teor de materiais voláteis e teor de cinzas	119
5.3.3	Análises de massa específica real e volume médio.....	120
5.3.4	Determinação de pH e Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}).....	122
5.3.5	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	124
5.3.6	Grupos funcionais pelo Método de Boehm.....	127
5.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (EDS).....	128
5.3.8	Difratometria de Raios-X (DRX).....	132

5.3.9	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	134
5.3.10	Análise termogravimétrica.....	136
5.3.11	Análise textural por adsorção/dessorção de N ₂	138
5.3.12	Porosimetria de mercúrio.....	141
5.4	Processos de adsorção.....	142
5.4.1	Análise estatística para obtenção das condições ótimas.....	142
<u>5.4.1.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>143</u>
<i>5.4.1.1.1</i>	<i>Validação do modelo de regressão.....</i>	<i>148</i>
<u>5.4.1.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>150</u>
<i>5.4.1.2.1</i>	<i>Validação do modelo de regressão.....</i>	<i>154</i>
<u>5.4.1.3</u>	<u>Cimento Branco (CB).....</u>	<u>156</u>
<i>5.4.1.3.1</i>	<i>Validação do modelo de regressão.....</i>	<i>161</i>
<u>5.4.1.4</u>	<u>Comparações da análise estatística dos adsorventes.....</u>	<u>162</u>
5.4.2	Cinética de adsorção.....	163
<u>5.4.2.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>163</u>
<u>5.4.2.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>166</u>
<u>5.4.2.3</u>	<u>Cimento Branco (CB).....</u>	<u>168</u>
<u>5.4.2.4</u>	<u>Modelo de Difusão de Poros.....</u>	<u>170</u>
<u>5.4.2.5</u>	<u>Comparações dos estudos cinéticos dos adsorventes.....</u>	<u>173</u>
5.4.3	Isotermas de adsorção.....	174
<u>5.4.3.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>174</u>
<u>5.4.3.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>177</u>
<u>5.4.3.3</u>	<u>Cimento Branco (CB).....</u>	<u>180</u>
<u>5.4.3.4</u>	<u>Comparações dos estudos de isoterma dos adsorventes.....</u>	<u>182</u>
5.4.4	Termodinâmica de adsorção.....	185
<u>5.4.4.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>185</u>
<u>5.4.4.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>186</u>
<u>5.4.4.3</u>	<u>Cimento Branco (CB).....</u>	<u>188</u>
<u>5.4.4.4</u>	<u>Comparação da termodinâmica dos adsorventes.....</u>	<u>190</u>
5.4.5	Análise de cálcio (Ca ²⁺).....	191
5.4	Processos de dessorção.....	192
5.5.1	Determinação do regenerante e efeito do pH na dessorção.....	192
5.5.2	Cinética de dessorção.....	194
<u>5.5.2.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>194</u>

<u>5.5.2.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>196</u>
<u>5.5.2.3</u>	<u>Comparação da cinética de dessorção.....</u>	<u>197</u>
5.5.3	Isoterma de dessorção	198
<u>5.5.3.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>198</u>
<u>5.5.3.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>199</u>
<u>5.5.3.4</u>	<u>Comparação das isotermas de dessorção.....</u>	<u>201</u>
5.5.4	Termodinâmica de dessorção	201
<u>5.5.4.1</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado (CA).....</u>	<u>201</u>
<u>5.5.4.2</u>	<u>Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC).....</u>	<u>203</u>
<u>5.5.4.3</u>	<u>Comparação da termodinâmica de dessorção.....</u>	<u>204</u>
5.6	Ciclos de adsorção e dessorção.....	205
5.7	Mecanismos de adsorção e dessorção	207
5.8	Adsorção em coluna de leito fixo	211
5.8.1	Análise estatística do tempo do ponto de ruptura em coluna de leito fixo	212
<u>5.8.1.1</u>	<u>Validação dos modelos de regressão.....</u>	<u>223</u>
5.8.2	Comparação das análises estatísticas	228
5.8.3	Aplicação do modelo de Yoon-Nelson e modelo de Thomas nas condições ótimas	229
5.9	Ensaio com efluente industrial na condição ótima.....	232
6	CONCLUSÕES.....	236
	REFERÊNCIAS	240

1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento das plantas e um recurso limitado, encontrado principalmente em processos geológicos naturais e de intemperismo (CASTELLAR *et al.*, 2019). A exploração desse nutriente de fontes naturais tem sido verificada, principalmente, para aplicação na agricultura (fertilizantes comerciais) e na indústria, principalmente no processamento de alimentos, produtos de higiene e limpeza (BOER *et al.*, 2019).

A descarga de aproximadamente 1,3 milhão de toneladas de fosfato por ano no mundo pode sobrecarregar os ecossistemas, causando proliferação de algas e deterioração da qualidade da água (MANJUNATH e KUMAR, 2018). Autores indicaram que a concentração de 0,02 mg L⁻¹ de fosfato em reservatórios de água é suficiente para estimular o crescimento de algas (KILPIMAA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016; YAO *et al.*, 2018).

Por outro lado, os depósitos de rocha fosfática (constituídos por várias formas de fosfato natural de cálcio) são limitados (BACELO *et al.*, 2020), e estima-se que essas reservas naturais esgotem nos próximos 50 - 100 anos (VAN KAUWENBERGH, 2010; BACELO *et al.*, 2020).

Portanto, a remoção e recuperação de fosfato de efluentes podem representar alternativas sustentáveis para minimizar os impactos ambientais. Para isso, processos físicos, químicos e biológicos de remoção de fosfato têm sido investigados (HERMASSI *et al.*, 2017), tais como precipitação, cristalização, adsorção, microfiltração, eletrodialise, troca iônica, assimilação, reatores anaeróbios, aeróbios e anóxicos, remoção biológica aumentada de fósforo, áreas úmidas construídas, lagoas de estabilização, dentre outros (PETZOLDT; LEZCANO; MOREDA, 2017).

A adsorção se destaca pela alta taxa de eficiência na remoção de poluentes, simples operação, ausência de poluição secundária em relação a outros métodos, baixo custo e possibilidade de regeneração do adsorvato e reutilização do adsorvente (ZHA *et al.*, 2018; HOPPEN *et al.*, 2019; KUMARA *et al.*, 2019). Além disso, a característica do adsorvente e as condições de pH, temperatura, concentração do adsorvente, massa do adsorvente, tempo de contato, dentre outros fatores, influenciam na eficiência deste processo (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

O alto custo envolvido na aquisição ou produção de adsorventes (como carvão ativado comercial) têm incentivado o estudo de adsorventes alternativos de

baixo custo e não tóxicos, incluindo resíduos de construção à base de cimento. O volume de resíduos de construção e demolição coletados anualmente pelos municípios brasileiros de 47 milhões de toneladas reflete a disponibilidade deste resíduo, representando $221,20 \text{ kg hab}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ em 2020 e crescimento de 5,5% em relação ao ano de 2019 (ABRELPE, 2022).

Estudos com concreto aerado autoclavado britado (CASTELLAR *et al.*, 2019), hidrato de silicato de cálcio (FANG *et al.*, 2018), concreto em pó (LIU *et al.*, 2020), concreto britado reciclado (DENG e WHEATLEY, 2018) e cimento branco (YANG *et al.*, 2017) mostraram significativa capacidade de adsorção de fosfato desses resíduos através de mecanismos de troca iônica influenciado por sua composição mineralógica, estrutura e área de superfície específica (ZHA *et al.*, 2018).

Além disso, a ativação do concreto aerado autoclavado com outro resíduo de construção (cimento branco), ambos à base de cimento, possibilita a produção de um compósito novo, potencializando a adsorção e dessorção do fosfato.

A dessorção do fosfato tem sido investigada a partir de tensoativos modificados com concreto britado reciclado (ZHANG e ZHU, 2018), zeólitas (DIONISIOU *et al.*, 2013), concreto aerado autoclavado (ZHANG e FU, 2020) e resíduos de cerâmica vermelha não modificados e ativados (CABRAL *et al.*, 2021), contribuindo para sua recuperação de águas residuárias. No entanto, apenas Cabral *et al.* (2021) abordam a modelagem da cinética, de isotermas e termodinâmica, o que reforça o aspecto inovador deste estudo.

Dentro do contexto apresentado, o objetivo da pesquisa foi estudar a capacidade do concreto aerado autoclavado (CA), ativado quimicamente com cimento branco (CC) e, de forma isolada, o cimento branco (CB) de adsorção e dessorção do fosfato em solução aquosa. Foram avaliadas as características morfológicas, texturais e físico-químicas dos adsorventes por meio de diferentes técnicas. Para otimizar as condições da adsorção, foi utilizado o método do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), e em seguida, realizados os estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmicos para investigar os processos de adsorção e dessorção. A capacidade de regeneração dos adsorventes foi estimada por meio de ciclos de adsorção-dessorção. Além disso, foram realizados estudos dos mecanismos de adsorção e dessorção e estudos em coluna de leito fixo, bem como ensaios de adsorção com efluente industrial na condição ótima obtida.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade da adsorção e dessorção do fosfato em concreto aerado autoclavado, cimento branco e no novo compósito desenvolvido.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os materiais adsorventes concreto aerado autoclavado e compósito concreto aerado autoclavado/cimento branco por meio de análises físico-químicas, morfológicas e texturais;
- Otimizar os valores de pH, granulometria e massa de adsorvente por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);
- Validar o modelo matemático proposto para CA, CC e CB;
- Avaliar o comportamento da adsorção e dessorção do fosfato por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio;
- Avaliar o efeito da temperatura e espontaneidade da adsorção e dessorção por meio da determinação de parâmetros termodinâmicos;
- Estudar a capacidade de reutilização dos materiais adsorventes em ciclos de adsorção e dessorção na melhor condição encontrada;
- Propor mecanismos de adsorção e dessorção entre adsorvato e adsorventes;
- Avaliar a remoção do fosfato em efluente industrial nas condições ótimas obtidas nos ensaios em batelada e;
- Estudar o comportamento da adsorção em coluna de leito fixo por meio de ensaios em fluxo contínuo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico contempla uma abordagem sobre o fósforo, sua presença em esgotos sanitários e alguns métodos de tratamento para remoção deste nutriente, como a adsorção.

Em seguida, é discutida a problemática que envolve os resíduos de construção civil e a possibilidade de sua reutilização, como por exemplo, em processos adsortivos. Logo, são apresentados o concreto aerado autoclavado e o cimento branco como adsorventes alternativos para remoção de fosfato.

Posteriormente, é abordada a adsorção e os fatores que influenciam o processo, bem como estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos. Além disso, a técnica de dessorção para recuperação e regeneração do adsorvato também é mencionada.

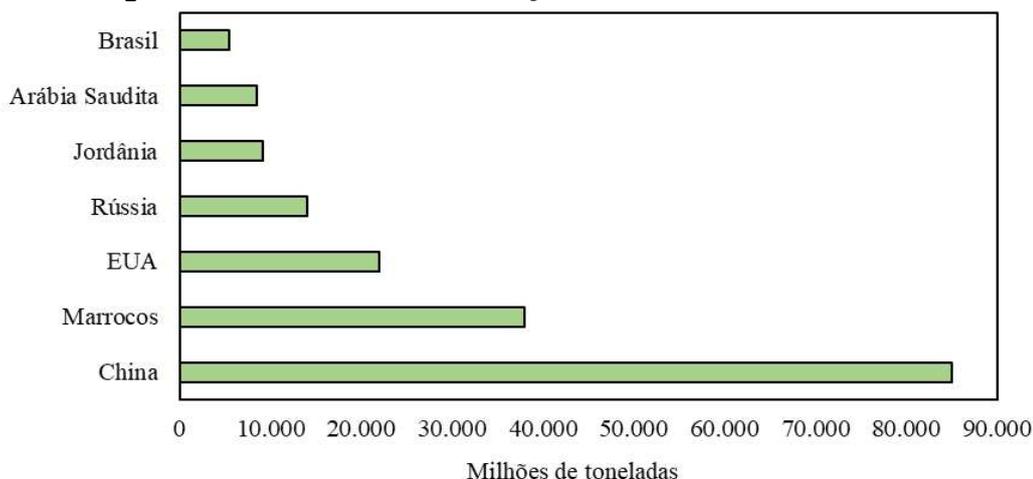
Por fim, é apresentada a adsorção em coluna de leito fixo em fluxo contínuo como uma ferramenta empregada para possibilitar uma abordagem mais real do processo visando aplicações industriais.

3.1 O fósforo

O descobrimento do fósforo se deu no século XVII quando o químico alemão Henning Brand destilou urina com objetivo de obter ouro. Entretanto, a destilação resultou em um sólido branco inflamável, denominado fósforo. Além do fósforo branco, também é possível encontrar o fósforo vermelho, obtido da transformação de fósforo branco sob ação da luz (SANTOS, 2018).

O fósforo é um micronutriente essencial nos processos bioquímicos e fisiológicos responsáveis pelo crescimento, metabolismo e reprodução de todos os organismos vivos, bem como o funcionamento normal do ecossistema, especialmente em ambiente aquático para transporte de energia (YADAV *et al.*, 2018).

A grande fonte de extração de fósforo são as rochas fosfáticas não renováveis. Em 2021, a extração mundial de rocha de fosfato foi de 220 milhões de toneladas. Na Figura 1 são representados os sete países com maior influência neste valor, com destaque para a China.

Figura 1 - Países com maior extração mundial de rocha de fosfato em 2021

Fonte: Adaptado de Statista (2021)

Na indústria o fósforo tem aplicações em fertilizantes, exercendo papel fundamental na produção de alimentos. Os fertilizantes contendo fósforo são essenciais para manter as atuais culturas e aumentar a produção mundial de alimentos, regulando a produtividade e impactando diretamente no setor agrícola (KONING *et al.*, 2008; SIM, 2016).

O fósforo também é utilizado pela sociedade em detergentes, produtos de higiene, tintas, bebidas, ração animal e outros produtos químicos e farmacêuticos. Entretanto, os fertilizantes são responsáveis pela maior demanda, com cerca de 95% do uso global da rocha fosfática (VAN VUUREN *et al.*, 2010; BOER *et al.*, 2019).

Atualmente, a produção do fósforo envolve dois processos principais. O primeiro método é a produção de ácido fosfórico com acidulação da rocha para fabricação de fertilizantes via processo úmido. O segundo processo converte a rocha fosfática em fósforo elementar branco (Processo Wöhler), que é utilizado para produzir compostos de fósforo para fins industriais, incluindo aditivos alimentares, detergentes, retardadores de chama, pesticidas e medicamentos (BOER *et al.*, 2019).

Desta forma, entendida a relevância do fósforo, existe uma preocupação global em relação às taxas de extração atuais deste nutriente, que levariam ao rápido esgotamento deste recurso. Estima-se que essas reservas naturais esgotem a partir da segunda metade deste século. Além disso, a extração do fósforo se torna cada vez mais onerosa com a diminuição da qualidade da rocha fosfática ao longo dos anos (CORDELL *et al.*, 2011).

Na Tabela 1 são apresentados dados da demanda mundial por fertilizantes (P_2O_5) até o ano de 2020, na qual é possível observar crescimento de 2,44% (FAOSTAT, 2017) da demanda anual mundial de fosfato, com destaque para a Ásia e América.

Tabela 1 - Demanda mundial por fertilizantes (P_2O_5) em mil toneladas nos anos de 2015 a 2020

	Ano					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020
África	3573	3641	3788	3964	4126	4302
América	22506	23030	23379	23768	24169	24564
Ásia	66294	67082	68446	69493	70525	71476
Europa	15874	16016	16161	16290	16407	16504
Oceania	1779	1806	1833	1861	1888	1917
Mundo	41151	41945	43195	44120	45013	45858

Fonte: Autoria própria (2023)

O aumento da demanda mundial por fertilizantes está relacionado ao aumento da necessidade por mais alimentos para a população. Entre os anos de 2017 e 2050, a população humana mundial deverá aumentar cerca de 29% (WORLD POPULATION FORECAST, 2017).

O esgotamento das reservas de fósforo poderá causar problemas geopolíticos se a oferta não puder atender a demanda, pois as reservas mundiais estão concentradas em pequenas áreas geográficas. Marrocos, China e EUA respondem por quase 85% das reservas de fósforo do mundo, sendo que apenas o Marrocos representa 77% destas reservas (COOPER *et al.*, 2011; JASINSKI, 2017).

Li *et al.* (2018) desenvolveram um método para projetar o consumo futuro de rocha fosfatada com base na demanda e oferta de fósforo em países desenvolvidos e em desenvolvimento aliado ao crescimento populacional. Os resultados indicaram que as reservas atuais de rocha fosfática serão esgotadas no período de 70 a 140 anos. Os autores reiteram ainda que os estudos atuais envolvendo o fósforo devem se concentrar na recuperação, e não apenas na remoção deste nutriente.

A importância do uso de fósforo em fertilizantes tem relação com a escassez deste nutriente nos solos que é utilizado como aditivo. Entretanto, o uso excessivo e inadequado de fósforo no solo, pode provocar a sua acumulação, pois, por vezes, ele acaba não sendo processado totalmente pelas plantas (SANTOS, 2018).

Em regiões de intensa atividade agrícola, grande fração de fósforo se acumula no solo devido ao excesso de fertilizantes, estrume animal, ou lodo, tornando-o suscetível ao transporte via escoamento superficial.

Além do aumento da demanda mundial por fósforo causar preocupação, grandes quantidades de resíduos contendo fósforo, originados pela sua aplicação industrial, resultam em excesso de concentração em ambientes aquáticos (HUANG *et al.*, 2017; MOR *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2019). Conforme Liu *et al.* (2019) o fosfato entra nos corpos de água naturais através de processos de intemperismo nas rochas, escoamentos agrícolas e efluentes industriais e domésticos.

De acordo com Haque (2021) o estado nutricional de um lago ou rio reflete diferentes tipos de uso do solo e a entrada de nutrientes a partir de pequenos riachos interligados dentro da bacia de drenagem. Além disso, a erosão das margens dos rios durante eventos de inundação também pode transportar grandes quantidades de fósforo para os corpos de água.

O aparecimento de fósforo em ecossistemas aquáticos pelo carreamento de águas pluviais pode provocar fenômenos de eutrofização (SARVAJAYAKESAVALU *et al.*, 2018). A eutrofização também é ocasionada pela descarga de efluentes líquidos domésticos e industriais com altos teores de fósforo em águas superficiais.

3.1.1 Fósforo em ambientes aquáticos

Nos últimos anos, esgotos que contém grandes quantidades de nutrientes e que fluem para corpos d'água aceleraram os processos de eutrofização. Os principais agentes de desenvolvimento da eutrofização são os elementos fósforo e nitrogênio (JIAQUAN *et al.*, 2020).

O alto teor de fosfato em águas residuárias pode ocasionar sobrecarga nos ecossistemas, ameaçando a biodiversidade e colocando em risco o abastecimento de água potável devido a deterioração da qualidade da água (RAZANAJATOVO *et al.*, 2021).

De acordo com Gu *et al.* (2018) quando a concentração de fósforo inorgânico excede 0,02 mg L⁻¹, a condição é favorável para ocorrência do processo de eutrofização.

Em síntese, a eutrofização consiste no crescimento descontrolado de algas ou de outras plantas aquáticas. Além disso, a eutrofização também é responsável pela proliferação de algas tóxicas e cianotoxinas (SCHMUTZ e SENDZIMIR, 2018).

A decomposição bacteriana de biomassa induzida pela morte de algas tem como consequência o aparecimento de odores desagradáveis, diminuição dos níveis

de oxigênio dissolvido, morte de espécies aquáticas aeróbias e aumento da carga parasitária, induzindo o surgimento de zonas mortas, perda da qualidade da água e produção de toxinas (SANTOS, 2018; FANG *et al.*, 2018). À vista disso, ocorre a redução da capacidade dos ecossistemas aquáticos em fornecer serviços ecossistêmicos para a população mundial (LIU *et al.*, 2012; VAN BEUSEKOM, 2018).

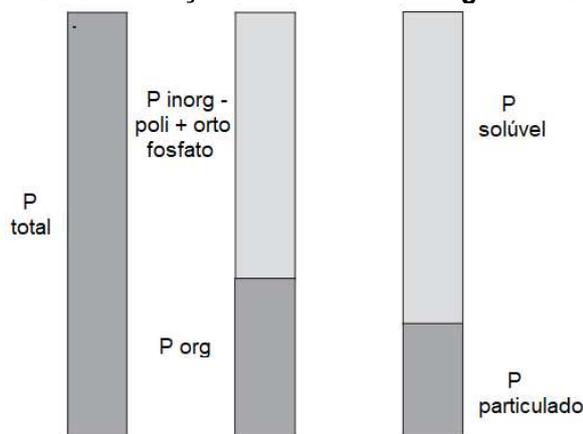
A lixiviação de fosfato em águas subterrâneas através do subsolo também deteriora a qualidade da água potável causando riscos potenciais para a saúde humana e dos animais. Devido a consumo de alta concentração de fosfato, danos nos rins e problemas de osteoporose foram relatados (MOR *et al.*, 2016).

De maneira geral, o fósforo no esgoto sanitário pode ser classificado em duas frações: particulada e solúvel, que pode, ainda, ser diferenciada em reativa ou não reativa. O fósforo reativo é definido como a forma que responde a testes colorimétricos, hidrólise ou digestão oxidativa prévia. Estes podem ser chamados de ortofosfatos (ou fosfatos) e compreendem tanto as formas reativas como aquelas que são fracamente ligadas ou adsorvidas a precipitados. As formas não reativas incluem as formas hidrolisadas por ácido e formas digeríveis, que representam a forma orgânica de fósforo (MOTA e VON SPERLING, 2009; METCALF e EDDY, 2016).

As formas solúveis de fósforo (predominantemente inorgânico) encontradas em soluções aquosas incluem os ortofosfatos (reativos), polifosfato (hidrolisável por ácido) e fosfato orgânico (digerível). Os ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) são formados a partir do ácido fosfórico (H_3PO_4). Os polifosfatos podem ser hidrolisados em soluções aquosas e revertidos para formas de ortofosfatos. Entretanto, essa hidrólise é, usualmente, realizada de forma lenta (METCALF e EDDY, 2016).

O fósforo total no esgoto doméstico apresenta-se predominantemente na forma de fosfatos ou ligado a aminoácidos, denominado, neste último caso de fósforo orgânico (IAWQ, 1995). A forma inorgânica (polifosfatos e ortofosfatos) tem origem nos detergentes e outros produtos químicos domésticos, e a forma orgânica tem origem fisiológica (MOTA e VON SPERLING, 2009).

A distribuição do fósforo nos esgotos sanitários de origem doméstica é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Distribuição do fósforo nos esgotos sanitários

Fonte: Adaptado de IAWQ (1995).

Os padrões de qualidade de água para o fósforo de acordo com a classe de enquadramento do corpo de água são regulamentados pela Resolução CONAMA nº 357/2005.

Na Tabela 2 são apresentados os padrões de qualidade de água para o fósforo conforme as classes de enquadramento.

Tabela 2 - Concentrações máximas de P conforme padrões de qualidade de água da Resolução CONAMA nº 357/2005

Parâmetro	Concentrações máximas (mg L ⁻¹)		
	Classe 1	Classe 2	Classe 3
P total (ambiente lântico)	0,020	0,030	0,050
P total (ambiente intermediário - tempo de residência de 2 a 40 dias e tributários de ambiente lântico)	0,025	0,050	0,075
P total (ambiente lótico)	0,100	0,100	0,150

Fonte: Adaptado de Conama (2005)

Na Resolução CONAMA nº 357/2005 é disposto que os valores máximos admissíveis dos parâmetros relativos às formas químicas de fósforo, nas condições de vazão de referência, poderão ser alterados em decorrência de condições naturais, ou quando estudos ambientais específicos, que considerem também a poluição difusa, comprovem que esses novos limites não acarretarão em prejuízos para os usos previstos no enquadramento do corpo de água.

Bouamra *et al.* (2018) relataram que o teor de fósforo de efluentes ou córregos com descarga direta em lagos e represas é regulamentada por políticas internacionais de padrão de água com limites máximos variando de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹. Na Europa, segundo o Regulamento (EC) nº 1882/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho

da União Europeia, a concentração máxima de fósforo para descarga de estações de tratamento de águas residuárias urbanas é de 2,0 mg L⁻¹.

De acordo com Guo *et al.* (2017), as concentrações de fósforo em efluentes brutos industriais e esgotos sanitários de origem doméstica são superiores a 10 mg L⁻¹ e de 4 a 15 mg L⁻¹, respectivamente. Nesse sentido, a remoção de fosfato é fundamental, não apenas para recuperá-lo, mas para evitar a deterioração da qualidade da água (SANTOS, 2018).

3.1.2 Tratamento de efluentes contendo fósforo

Os efluentes líquidos domésticos e industriais devem ser devolvidos às águas receptoras (METCALF e EDDY, 2016). Para isso, é necessário que estes efluentes sejam submetidos a um tratamento de forma a minimizar os impactos nos ecossistemas aquáticos e possibilitar a sua reutilização.

Atualmente, a remoção de fósforo tem grande importância e é um desafio para muitas estações de tratamento que apresentam em sua estrutura tecnologias mais simples ou com pouco foco na remoção deste nutriente.

Os tratamentos convencionais para remoção de fósforo incluem precipitação química, processos biológicos ou até mesmo a combinação destes processos.

No Quadro 1 são apresentados os tipos de tratamento de águas e efluentes utilizados para remoção de fósforo.

Quadro 1 - Tratamentos utilizados para remoção de fósforo

Tratamento	Mecanismo de remoção de fósforo	Aplicação em Água	Aplicação em Efluente
Precipitação química	A adição de sais de íons metálicos multivalentes formam precipitados de fosfatos moderadamente solúveis. Os íons metálicos comumente utilizados são: Ca ²⁺ , Al ³⁺ e Fe ³⁺ . Os polímeros podem ser utilizados em conjunto como floculantes.	X	X
Processos Biológicos	O fósforo é incorporado à biomassa, a qual é removida em forma de lodo. Um tanque anaeróbio pode ser instalado em série ao reator com aeração para que microrganismos que se alimentam de P se multipliquem.		X
Eletrocoagulação	A remoção de fósforo ocorre com a agregação de flocos a partir da ação de um ânodo de sacrifício composto por Fe ou Al.		X

Adsorção	Processo de acumulação ou retenção de fósforo (adsorvato) na superfície de um material (adsorvente). Este processo permite a recuperação de fósforo por meio da dessorção.	X	X
----------	--	---	---

Fonte: Adaptado de Pasquali (2020)

A remoção de fósforo das águas residuárias por processos físico-químicos envolve a incorporação do fosfato nos sólidos suspensos totais para facilitar a remoção pela sedimentação ou flotação (BRATBY, 2016). Conforme Metcalf e Eddy (2016), os fosfatos podem ser incorporados em diferentes tipos de sólidos suspensos: biológicos (microrganismos) ou químicos (fosfatos de metal precipitados pouco solúveis).

A precipitação química do fosfato é indicada quando os índices de emissão de fósforo são menores do que aqueles alcançados pelo tratamento biológico. A técnica consiste na adição de um metal, que leva à formação dos fosfatos precipitados pouco solúveis. Os metais comumente usados são cálcio (Ca^{+2}), ferro (Fe^{+2} ou Fe^{+3}) ou alumínio (Al^{+3}), e os sais são cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), aluminato de sódio (NaAlO_2), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato ferroso (FeSO_4) e cloreto ferroso (FeCl_2) (MOTA e VON SPERLING, 2009).

A precipitação química do fósforo pode ser realizada em diferentes etapas do tratamento, dependendo da composição e origem do efluente a ser tratado: (a) antes da primeira sedimentação; (b) antes e/ou durante o tratamento biológico; (c) após o tratamento secundário e (d) em diferentes locais no processo “split treatment” (METCALF e EDDY, 2016). Em algumas estações de tratamento de esgoto, muitas vezes, após processos biológicos, técnicas físico-químicas podem ser empregadas como polimento do efluente (VON SPERLING, 2017).

Apesar de apresentar boas eficiências de remoção de fosfato, a técnica de precipitação química requer a compra, o transporte e armazenamento de precipitantes químicos, o que torna o processo oneroso. Além disso, há uma produção significativa de lodo no tratamento, o qual necessita de disposição e destinação final (PASQUALI, 2020).

Os processos biológicos demandam um equilíbrio entre os nutrientes C:N:P e são mais complexos operacionalmente. Na remoção de fósforo, o processo biológico consiste na incorporação dele à biomassa pelos organismos heterotróficos e, em

seguida, descarte do lodo com presença de fósforo. (BUNCE *et al.*, 2018; DE SOUZA *et al.*, 2021).

Dessa forma, a matéria orgânica presente no meio, é utilizada para efetivação do processo de remoção. Assim, utilizar a matéria orgânica presente no esgoto para remoção de nutrientes é uma alternativa viável.

Por outro lado, dependendo das condições operacionais e do tipo de processo, pode haver necessidade de incorporação de fonte extra de carbono (glicose, acetato ou propionato). Contudo, seu custo pode restringir seu uso na prática (DE SOUZA *et al.*, 2021).

A eletrocoagulação é uma técnica não convencional favorecida pela sua simplicidade e fácil operação devido ao controle da corrente aplicada, diminuindo a necessidade de adição de produtos químicos (OMWENE e KOBYA, 2018). O processo de eletrocoagulação pode ser utilizado para remoção de fósforo em diferentes tipos de efluentes e materiais de eletrodo (principalmente eletrodos de alumínio e ferro).

De acordo com Omwene e Kobya (2018), a eletrólise irá produzir precipitados entre íons de ferro e alumínio e fosfatos, além de hidróxidos. De maneira geral, dois grandes mecanismos estão relacionados na coagulação de PO_4^{3-} com sais de alumínio: (a) a formação de complexos de hidroxifosfato de alumínio; $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}(\text{PO}_4)_x(\text{s})$ e (b) a adsorção dos íons de PO_4^{3-} nas espécies hidrolisadas de alumínio. $\text{AlPO}_4(\text{s})$ apresenta uma fase sólida estável e pode precipitar.

Por outro lado, o uso da eletrocoagulação possui alguns inconvenientes, entre eles estão a necessidade do uso da eletricidade e a substituição regular dos eletrodos, caso sofram passivação (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

O processo de adsorção resulta na acumulação de uma substância dissolvida em uma solução (adsorvato) na interface de um sólido (adsorvente). A remoção de fósforo a partir da adsorção tem se destacado devido a sua eficiência, operação simples, baixo custo, uso de materiais adsorventes alternativos e possibilidade de regeneração do adsorvato (HOPPEN *et al.*, 2019). Ademais, a remoção de fósforo via adsorção não apresenta necessidade do uso de precipitantes e não tem geração de lodo.

Além dos tratamentos apresentados citados na Tabela 3, lagoas de estabilização, sistemas de disposição no solo e *wetlands* construídos também são sistemas biológicos reportados na literatura (BORNE *et al.*, 2014).

Nas lagoas de estabilização o principal mecanismo de remoção de fósforo é a precipitação de fosfatos em pH elevado. Em lagoas rasas, a remoção de fósforo pode ser elevada, ao passo que em lagoas facultativas e aeradas, a remoção é mais baixa (VON SPERLING, 2017).

Os sistemas de disposição de esgotos no solo, contendo culturas irrigadas, também proporcionam remoção de nitrogênio e fósforo. Esta prática está associada às taxas de aplicação dos efluentes no solo e apresenta boa efetividade na remoção de nutrientes com baixas cargas aplicadas por unidade de área (VON SPERLING).

Na mesma ótica, os *wetlands* construídos são sistemas configurados para replicar e otimizar processos naturais de transformação da matéria orgânica e ciclagem de nutrientes que ocorrem em ambientes alagados, como mangues e pântanos (SEZERINO *et al.*, 2018). A estrutura de um *wetland* construído é composta por uma ou mais camadas filtrantes (areia, brita ou cascalho), macrófitas plantadas e microrganismos que se fixam ao material filtrante (biofilme). Com elevadas eficiências de remoção de poluentes, os *wetlands* construídos têm se tornado uma alternativa no tratamento de efluentes devido ao seu baixo custo operacional e de manutenção (VINCENT *et al.*, 2017).

Para Sezerino *et al.* (2018), as condições climáticas e o regime operacional são fundamentais para o bom desempenho dos sistemas de *wetlands* construídos.

3.2 Resíduos de construção civil

Conforme estabelecido na Política Nacional dos Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), os resíduos de construção civil são definidos como “os gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis”.

A Indústria da Construção Civil é reconhecida atualmente como uma das mais importantes atividades para o desenvolvimento econômico e social. No entanto, comporta-se ainda como grande consumidora de recursos naturais e geradora de impactos ambientais.

A cadeia produtiva da construção civil consome, mundialmente, em torno de 32% dos recursos naturais não renováveis e renováveis, 40% da produção total de energia, 12-16% de água tratada, 25% de madeira e emite 35-40% de CO₂. Além disso, os resíduos de construção e demolição (RCD) são responsáveis por 30-40%

da geração de todos os resíduos sólidos no mundo (SON *et al.*, 2011; BERARDI, 2013; DARKO *et al.*, 2017).

Na Tabela 3 é apresentado um exemplo da composição dos resíduos de construção e demolição.

Tabela 3 - Composição percentual de resíduos de construção e demolição

Categoria de resíduo	Porcentagem (mínima – máxima)
Concreto e alvenaria	40 – 84
Concreto	12 – 40
Alvenaria	8 – 54
Asfalto	5 – 26
Compostos inorgânicos (minerais)	2 – 9
Madeira	2 – 4
Metal	0,2 – 4
Plásticos	0,1 – 2
Materiais diversos	2 – 36

Fonte: Adaptado de Gálvez-Martos *et al.* (2020) e De Melo *et al.* (2020).

A China é o país que detém a maior geração de RCD no mundo, gerando, em 2014, 1,5 bilhões de toneladas de resíduos de construção; 34% deste total era composto por concreto e apenas 5% foi reutilizado (NDRC, 2014). Já em 2019, a geração de resíduos aumentou consideravelmente, saltando para 2 bilhões de toneladas de RCD (WANG *et al.*, 2019). O aumento destes números equipara-se ao ritmo acelerado de crescimento da indústria da construção civil.

Para efeitos comparativos, em níveis continentais, por exemplo, na Europa foram gerados 858 milhões de toneladas de RCD em 2014. Já os Estados Unidos geraram 534 milhões de toneladas de RCD no mesmo ano.

No Brasil, a estimativa é de que mais de 100 milhões de toneladas de RCD são gerados no ano (NUNES *et al.*, 2020). Este número representa 1 % da geração de RCD no mundo, de 10 bilhões de toneladas (WANG *et al.*, 2019).

A prática de descarte dos RCD em locais inadequados, como por exemplo, locais públicos, cursos de água e encostas, ainda é comum e é fruto da má gestão. Existem regulamentações na legislação brasileira, desde 2004, que tratam dos RCD, estabelecendo que estes não devem ser depositados em lixões a céu aberto (NUNES *et al.*, 2020).

De acordo com Nagalli (2022), os principais impactos ambientais associados à má gestão dos resíduos de construção civil são: desperdício de matéria-prima; consumo de novos recursos naturais; proliferação de vetores; acidentes de trabalho

devido a desorganização do canteiro; falta de espaço, fluxo de pessoas e materiais; carreamento de sólidos aos sistemas de drenagem; contaminação de solo e águas subterrâneas; inviabilização de reciclagem de materiais devido a não segregação na fonte geradora de resíduos; assoreamento de cursos d'água e a falta de educação ambiental dos trabalhadores do canteiro de obras.

Anualmente são desenvolvidos novos materiais e produtos utilizados no ramo da construção que agridem menos o meio ambiente. Entretanto, para Nagalli (2022) também é importante que novas tecnologias sejam adotadas para embalar, transportar e manejar materiais, principalmente nos canteiros de obras.

3.2.1 Aproveitamento dos resíduos de construção civil

O aproveitamento de resíduos de construção civil é uma tentativa de minimizar os impactos ambientais negativos associados à geração de resíduos. A reciclagem e a reutilização de RCD são atividades empreendedoras e uma oportunidade para extrair benefícios ambientais e econômicos desses materiais (ISLAM *et al.*, 2019). A logística reversa também pode ser implementada para melhorar o fluxo físico e reciclar os resíduos, podendo gerar lucros expressivos para as empresas do ramo da construção e reduzir a ocupação desses materiais em aterros.

Países como Holanda, Dinamarca e Alemanha possuem um alto índice de resíduos reciclados e reutilizados. Na Holanda este índice é superior a 90%, e uma das formas que o governo utiliza para diminuir o desperdício são as altas taxas cobradas para a disposição de RCD em aterros. Paralelamente aos custos, há também incentivos fiscais que estimulam a reutilização e a reciclagem na Holanda (XAVIER, 2019).

Subprodutos gerados na construção civil podem ser aproveitados como meios filtrantes, diminuindo os custos de descarte em aterros sanitários (WALCZAK *et al.*, 2015). Esta é uma estratégia sustentável e importante para o desenvolvimento tecnológico no âmbito do tratamento de efluentes, pois promove uma economia circular, um uso eficiente de recursos e a preservação de recursos naturais, devido à redução do uso de matérias-primas, energia e água (CASTELLAR *et al.*, 2019).

3.2.2 Materiais adsorventes alternativos

Estudos utilizando adsorventes como carvão ativado, nanotubos de carbono ou zeólitas para remoção de fosfato têm se mostrado como alternativa viável devido à sua alta eficiência e fácil operação (JUNG *et al.*, 2015b; YADAV *et al.*, 2015; SAKULPAISAN *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016). No entanto, essas opções apresentam desvantagens com relação aos aspectos técnicos e econômicos, como por exemplo, baixa capacidade de reuso, elevados custos com matéria-prima e necessidade de descarte cuidadoso após o uso (NGUYEN *et al.*, 2014; INYANG *et al.*, 2016).

O uso de subprodutos e resíduos de construção civil como materiais adsorventes alternativos para a remoção de fosfato em solução aquosa pode ser considerado devido às características desses materiais, como a rugosidade e composição química desejável (Ca, Mg, Fe e Al) (DENG e WHEATLEY, 2018). Além disso, apresenta vantagens como ampla disponibilidade e baixo custo.

No Quadro 2 são apresentados estudos que têm demonstrado o potencial de reutilização de subprodutos da construção civil como materiais adsorventes na remoção de fosfato.

Quadro 2 - Estudos com resíduos de construção civil como adsorventes alternativos na remoção de fósforo

Autores	Adsorvente	Adsorvato	Concentração do Adsorvato (mg L⁻¹)	% de Remoção	Modelo Cinético	Modelo de Isotherma
Wang <i>et al.</i> (2014)	Materiais cimentícios alternativos (argamassa)	KH ₂ PO ₄	10 - 1000	94 - 95	-	Langmuir
Kim <i>et al.</i> (2017)	Cimento Portland e cimento de sulfoaluminato de cálcio	KH ₂ PO ₄	50	70	-	-
Yang <i>et al.</i> (2017)	Cimento branco	KH ₂ PO ₄	50	90	Pseudo-segunda- ordem	-
Fang <i>et al.</i> (2018)	Silicato de cálcio hidratado	NaH ₂ PO ₄	20 - 80	85 - 95	Pseudo-segunda- ordem	-
Zha <i>et al.</i> (2018)	Grânulos de cimento e aluminato	KH ₂ PO ₄	100	98	Pseudo-segunda- ordem	Freundlich
Deng e Wheatley (2018)	Agregado de concreto reciclado	KH ₂ PO ₄	5 - 30	90	Pseudo-segunda- ordem	Langmuir
Castellar <i>et al.</i> (2019)	Concreto aerado autoclavado	KH ₂ PO ₄	5 - 20	>98	Pseudo-segunda- ordem	-
Dos Reis <i>et al.</i> (2019)	Resíduos de construção e demolição	K ₂ HPO ₄	20 - 950	99	Avrami	Liu
Li <i>et al.</i> (2019)	Concreto aerado autoclavado	KH ₂ PO ₄	1 - 30	99	Pseudo-segunda- ordem	Langmuir
Wu <i>et al.</i> (2019)	Concreto reciclado	K ₂ HPO ₄	0,15 – 1,3	>90	-	Temkin
Liu <i>et al.</i> (2020)	Pó de concreto	KH ₂ PO ₄	20	99	Pseudo-segunda- ordem	-
Cabral <i>et al.</i> (2021)	Cerâmica vermelha	KH ₂ PO ₄	5 - 250	85	Pseudo- primeira- ordem e Pseudo- segunda-ordem	Freundlich, Langmuir e Sips

Fonte: Autoria própria (2023)

Os estudos apresentados no Quadro 2 fundamentam a possibilidade de utilização de resíduos de construção civil como adsorventes alternativos para a remoção de fósforo, os quais expõem resultados promissores.

Nos próximos itens serão apresentados e abordados os materiais alternativos utilizados nesse estudo: concreto aerado autoclavado e cimento branco.

3.2.2.1 Concreto aerado autoclavado

O concreto aerado autoclavado foi criado na Suécia em 1924, quando se observou que uma mistura composta por cal, água e cimento poderia ser expandida adicionando-se alumínio em pó. Constatou-se que o material resultante apresentava comportamento semelhante ao da madeira, pois poderia ser serrado, cortado, furado e lixado, e com vantagem de não apresentar combustibilidade (SILVA, 2011; KALPANA e MOHITH, 2020).

A fabricação do concreto aerado autoclavado é realizada com areia de sílica, cimento, cal e água; e aerado com ajuda de pó de alumínio, e posteriormente autoclavado sob pressão (180-200 °C, a cerca de 1 MPa por cerca de 10 h), expandindo-o e convertendo quimicamente os minerais em uma forte estrutura cristalina de tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), um hidrato de silicato de cálcio (CSH) conhecido por seu alto teor de cálcio e silicato.

Por ser um material de baixa densidade (300-1800 kg m³) e alta porosidade (cerca de 80% em volume), o concreto aerado autoclavado é também conhecido como concreto gasoso. Na fase gasosa, as bolhas dispersas (cerca de 60% em volume) são incorporadas ao material quando este encontra-se na forma de pasta aquosa, e os microporos e vazios (cerca de 20 % em volume) são formados a partir da evaporação de água após a cura do cimento (SCHEFFLER e COLOMBO, 2005; KALPANA e MOHITH, 2020). De acordo com Qu e Xuguang (2017), a autoclavagem resulta em maior resistência devido às fases cristalinas formadas. Assim, o concreto aerado autoclavado contém células fechadas, aeradas e uniformemente distribuídas (ABNT NBR 13438, 1994; CASTELLAR *et al.*, 2019).

A densidade do concreto aerado autoclavado pode variar conforme o processo de produção, a dosagem e o tipo dos constituintes utilizados. Esta é a principal característica do concreto aerado autoclavado, pois a densidade influencia, principalmente, a resistência à compressão e a condutividade térmica. A

condutividade tende a aumentar com o aumento da densidade e a resistência tende a baixar com a diminuição da densidade (BARRETO, 2012).

Atualmente o concreto aerado autoclavado é considerado um material de construção altamente disponível, usado em todo o mundo, principalmente para alvenaria, isolamento ou reforço estrutural (RENMAN e RENMAM, 2012).

Com relação à produção de materiais de alvenaria convencionais, o concreto aerado autoclavado necessita um consumo menor de materiais por incorporar uma grande quantidade de ar e menos matéria-prima por volume do que muitos outros produtos de construção, sendo, portanto, conhecido como um material ecologicamente correto (SILVA, 2011). Além disso, o concreto aerado autoclavado possui características como durabilidade, isolamento térmico e acústico e resistência ao fogo (FU e LI, 2011).

A incorporação de ar durante o processo de fabricação do concreto aerado autoclavado contribui com a formação de numerosos micro poros. A presença de micro poros facilita a adsorção e dessorção de fósforo no material. Além disso, a composição química predominantemente de óxidos de alumínio, ferro e cálcio também contribui para a adsorção de fósforo (ZHANG e ZHU, 2018; LI *et al.*, 2019).

3.2.2.2 Cimento branco

A produção de cimento branco iniciou em 1936 na Rússia e a partir deste ano, o material começou a ser utilizado em importantes construções na forma de argamassa e concreto (VOROBCHUK *et al.*, 2018).

A cor é uma das propriedades importantes do cimento branco e, devido a isto, o processo de fabricação é controlado para que sejam utilizadas matérias primas com baixo teor de elementos corantes, como ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr) e o titânio (Ti). Neste caso, o coeficiente de brancura não deve ser inferior a 70% (VOROBCHUK *et al.*, 2018). As matérias primas utilizadas em sua fabricação são argilas puras de calcita, de modo que o teor total de Fe_2O_3 no cimento branco não exceda 0,8%. Ademais, óxidos de alumínio são muitas vezes utilizados para atingir o teor de alumina necessário (MORESOVÁ e SKVÁRA, 2001). No Brasil, o cimento Portland branco é regulamentado pela Norma NBR 12.989 (ABNT, 1993).

A composição química do cimento branco é formada, predominantemente, por óxido de cálcio, dióxido de silício, óxido de alumínio, trióxido de enxofre, óxido de

magnésio, óxido de potássio, óxido de ferro e óxido de sódio, em ordem decrescente de porcentagem (HAMAD, 1995).

O cimento branco é frequentemente utilizado em concreto arquitetônico, como pré-moldados ou fundidos no local. As aplicações incluem cortinas pré-moldadas e painéis de revestimento, estuque, tinta de cimento, rejunte e concreto decorativo, sendo especialmente adequado para acabamentos (HAMAD, 1995).

Uma das principais vantagens da utilização do cimento branco, em comparação com o cimento cinza tradicional, é relacionada à estética, pois pode ser utilizado em combinação com diferentes pigmentos, permitindo maior fidelidade à cor e dispensando o uso da pintura (WOLF, 2010).

O Egito é o maior produtor mundial de cimento branco, com capacidade de produção de 2,69 milhões de toneladas por ano. Espanha, Turquia, Emirados Árabes e Índia vem logo em seguida, com capacidade de produção superior a 1 milhão de toneladas por ano (GLOBAL CEMENT, 2015).

De acordo com Global Cement (2015) em 2010, a proporção de vendas total global de cimentos correspondia a 19% de cimento branco e 81% de cimento cinza tradicional. Entretanto, em 2014, a proporção de vendas total global de cimento branco aumentou para 31%.

A necessidade do uso de matérias primas selecionadas e escassas (não renováveis), aliado ao uso de tecnologia de fabricação mais complexo, torna o custo da produção do cimento branco, consideravelmente, superior ao custo de produção do cimento cinza tradicional (VOROBCHUK *et al.*, 2018).

A fabricação de cimento branco vem aumentando ano após ano e atrelado a isso, a geração de resíduos sólidos. Os resíduos podem ser gerados durante o processo de produção, transporte, armazenamento ou nos canteiros de obras e devem ser dispostos em aterros sanitários. Contudo, é provável que a disposição de RCC em aterros se torne um desafio no futuro devido à falta de espaço (WU *et al.*, 2014).

Portanto, o reaproveitamento destes resíduos deve ser considerado. Os resíduos de construção civil, como o cimento branco, são ricos em cálcio (YANG *et al.*, 2017). Sabendo que o cálcio pode ligar-se ao fósforo, é válido investigar o uso do cimento branco como adsorvente alternativo para o tratamento de soluções que contenham fósforo.

3.3 Adsorção

A contaminação da água proveniente de poluentes orgânicos e inorgânicos, como fósforo, metais pesados, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), entre outros, levou a necessidade de desenvolver tecnologias com a finalidade de removê-los em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, geralmente, oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos convencionais de tratamento físico-químico (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Desse modo, a adsorção tornou-se uma das técnicas mais indicadas para esse fim, uma vez que é um processo de separação e purificação, ganhando destaque e importância tecnológica nas últimas décadas. Diversos estudos têm sido realizados desde o início do século, com aplicações práticas e eficientes no tratamento de águas e efluentes, podendo ser empregada a fim de reduzir os teores de concentração de poluentes, como o fósforo (YANG *et al.*, 2017; DENG e WHEATLEY, 2018; CASTELLAR *et al.*, 2019; FANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020).

A adsorção é uma operação de transferência de massa que estuda a habilidade de materiais sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias constituintes existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação de tais substâncias da solução. Denomina-se adsorvato a espécie que se acumula na interface do material, e adsorvente a superfície sólida onde o adsorvato se acumula (RUTHVEN, 1984).

As espécies são adsorvidas e se concentram sobre a superfície externa dos adsorventes. Quanto maior essa superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Devido a isso, normalmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

3.3.1 Tipos de adsorção

A adsorção é classificada como adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção), de acordo com o tipo de interação que ocorre entre adsorvato e adsorvente (RUTHVEN, 1984). A interação depende da existência de um campo de força físico e/ou químico (COULSON e RICHARDSON, 1979; RADECKI, 1999).

No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Logo, a reação é facilmente reversível e o processo de dessorção é facilitado, tornando possível a reutilização do adsorvente e recuperação do adsorvato. (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Conforme Moscofian (2009), a fisissorção compreende interações intermoleculares com envolvimento de dipolos permanentes e induzidos, resultando em uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração relativamente fracas entre as moléculas do adsorvato e adsorvente. Neste caso, a adsorção pode ocorrer em múltiplas camadas.

Diferentemente, na quimissorção é formada uma única camada molecular adsorvida (monocamada) com ligações bem mais fortes do que a fisissorção, por se tratarem de ligações resultantes da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Essas ligações são de naturezas covalentes ou iônicas, provocando alterações na natureza do adsorvato. (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Esta alteração pode caracterizar a reação como potencialmente irreversível (FOUST, 1982; SHEER, 2002).

Conforme Nascimento et al. (2020), os conceitos de fisissorção e quimissorção são diferentes. Entretanto, os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON e GAST, 1967), pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em um adsorvente. Em geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Comparação das principais características dos processos de fisissorção e quimissorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
Não específica	Altamente específica
Calor de adsorção < 10 kcal.mol ⁻¹	Calor de adsorção > 20 kcal.mol ⁻¹
Não localizada – ocorre em toda a superfície do adsorvente	Localizada – ocorre somente nos sítios ativos
Ocorre por forças de Van der Waals e interações intermoleculares	Ocorre por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Sem transferência de elétrons, embora exista a possibilidade de polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons e, por isso, ocorre a ligação química entre adsorvato e adsorvente
Formação de multicamada	Formação de monocamada

Significante a baixas temperaturas	Possível sobre uma ampla faixa de temperatura
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Reversível	Irreversível

Fonte: Ruthven (1984) e Nascimento et al. (2020)

Além das diferenças listadas no Quadro 3 há outros fatores que podem influenciar no processo de adsorção, tais como propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura e o pH do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A natureza físico-química do adsorvente é determinante, pois a taxa e a capacidade de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, distribuição do tamanho de poros, volume específico de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da composição do material (DOMINGUES, 2005).

Com relação às propriedades do adsorvato, o tamanho da partícula é importante, pois a velocidade de adsorção depende do transporte intraparticular. Outra característica que exerce influência no processo de adsorção é a polaridade do adsorvato, visto que o adsorvato polar apresentará maior afinidade pelo adsorvente ou pelo solvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

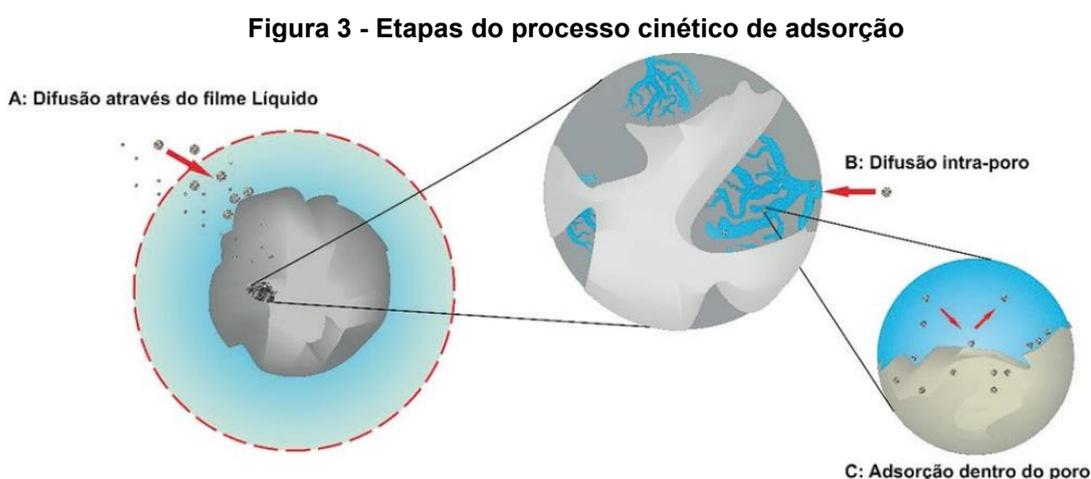
A temperatura também poderá influenciar o processo de adsorção, uma vez que o efeito da mesma sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Velocidades de adsorção maiores poderão ser alcançadas com o aumento da temperatura, ocasionando um aumento na mobilidade das espécies do adsorvato e na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ, BOSCO e CARVALHO, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O pH é outro fator que pode afetar o processo de adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies. De acordo com Nascimento *et al.* (2020), a intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente. Dessa forma, o pH determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato (TOLEDO *et al.*, 2005). Entretanto, o valor ótimo de pH de cada material adsorvente deve ser determinado.

O controle de alguns parâmetros operacionais deve ser considerado, pois permite que sejam realizadas alterações para atingir valores que fornecerão resultados melhores, em termos de tipo de adsorvente, concentração do soluto, temperatura, pH, tempo de contato e agitação.

3.3.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, com migração do adsorvato para a porção interior da partícula do adsorvente. Essa transferência pode ocorrer pelos fenômenos de transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (INGLEZAKIS *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Os processos são apresentados na Figura 3.



Fonte: Nascimento *et al.* (2020)

De acordo com Inglezakis *et al.* (2019) e como observado na Figura 3, a transferência de massa externa compreende a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula. A difusão no poro compreende a difusão das moléculas no fluido para o interior dos poros. Já a difusão da superfície representa a difusão das moléculas que foram completamente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Alguns modelos cinéticos são utilizados para descrever o processo de adsorção. Além de expressarem a velocidade da reação, os modelos contribuem para definição do tipo de reação entre adsorvato e adsorvente. Nesse estudo foram

utilizados os modelos lineares de Lagergren, conhecido também como pseudo-primeira ordem, o de Ho-McKay, também denominado de pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich (LAGERGREN, 1898; ROGINSKY e ZELDOVICH, 1934; HO e MCKAY, 1999). Os modelos são abordados a seguir:

3.3.3.1 Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve predominantemente o processo de fisissorção. A velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa como mostrado na Equação 1 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ads} \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

No tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicam-se as condições de contorno $t = 0$ e $q_t = 0$. A Equação 2 é obtida por meio da integração da Equação 1 (HO, 2004).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_{1,ads}t}) \quad (2)$$

Em que:

q_t = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t (mg g^{-1});

q_e = quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1});

t = tempo do experimento (min);

$k_{1,ads}$ = constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

3.3.3.2 Modelo de Ho-Mckay – Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção no equilíbrio assumindo que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção (HO e MCKAY, 1999). O modelo pode ser descrito conforme a Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que:

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_t = quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1});

q_2 = quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

No tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicam-se $t = 0$ e $q_t = 0$. Seguida pela integração da Equação 3, é possível obter a Equação 4.

$$q_t = \frac{k_2 q_2^2 t}{1 + k_2 q_2 t} \quad (4)$$

Os valores de k_2 e q_2 podem ser obtidos através do gráfico de (t/q_t) versus t . A velocidade de adsorção inicial (h) pode ser calculada por meio da Equação 5.

$$h = k_2 \cdot q_2^2 \quad (5)$$

3.3.3.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich (ROGINSKY e ZELDOVICH, 1934) foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Atualmente, essa equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas (poluentes) em meio líquido.

De acordo com Dotto e Pinto (2011), o uso do modelo de Elovich é indicado quando os processos de adsorção ocorrem por quimissorção, principalmente em superfícies energeticamente heterogêneas. O modelo cinético de Elovich pode ser descrito de acordo com a Equação 6 (QIU et al., 2009).

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

Em que:

q_t = quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}) no tempo

α = velocidade de adsorção inicial devido a d_q/d_t com $q_t = 0$;

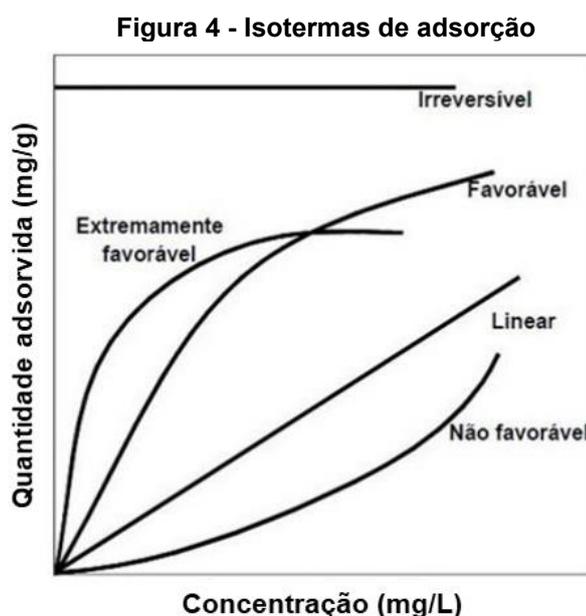
β = constante de dessorção do modelo de Elovich (mg g^{-1}).

3.3.4 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é definida como a relação do equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato no adsorvente a uma temperatura constante (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Nascimento et al. (2020) a obtenção da isoterma de adsorção é um processo simples que envolve a adição de uma massa conhecida do adsorvente em determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. No momento em que o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final do soluto na solução em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente. Logo, podemos obter um gráfico de q versus C .

A natureza do adsorvente e do adsorvato influenciam na forma da isoterma (Figura 4). Ao observarmos as diversas formas, podemos obter informações importantes sobre o processo de adsorção, como a estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente é capaz de adsorver (McCAB, SMITH e PETER, 1993).

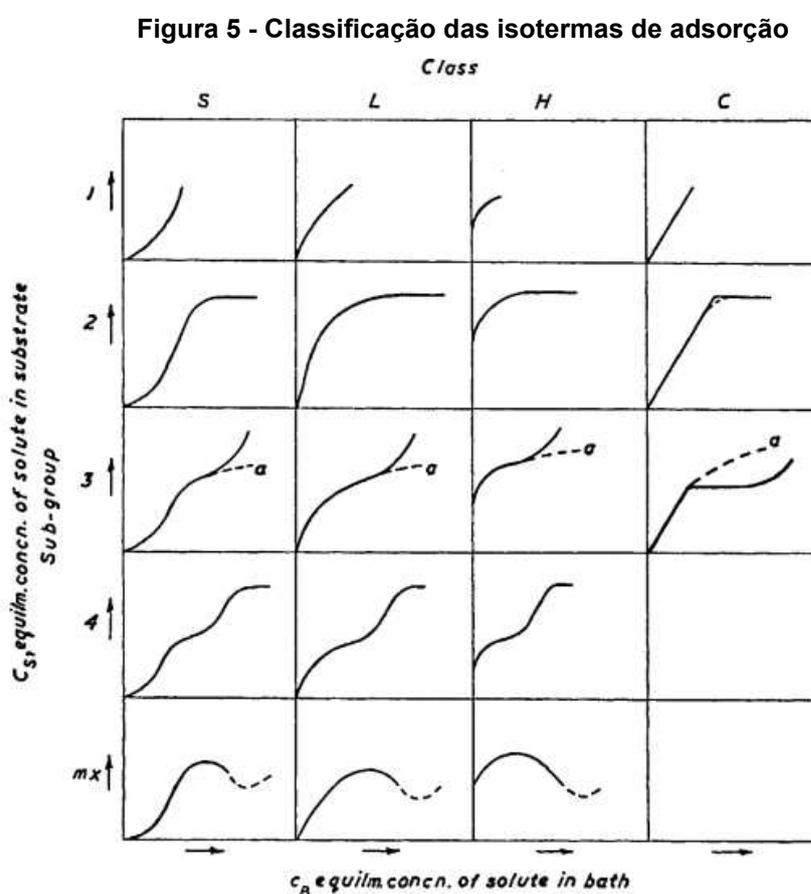


Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Peter (1993)

A isoterma de adsorção pode ser linear quando a quantidade adsorvida por unidade de massa adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do

adsorvato. Já a isoterma favorável indica que a quantidade adsorvida é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato. A isoterma irreversível sugere que a quantidade adsorvida independe da concentração de equilíbrio, enquanto a isoterma não favorável (forma côncava) indica que a quantidade adsorvida é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio (DOS SANTOS, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Giles *et al.* (1960) classificaram os tipos de isotermas possíveis de serem encontradas em quatro grandes grupos: isotermas do tipo “S”, tipo “L”, tipo “H” e tipo “C”. Estas classes foram divididas em quatro subgrupos, cada um representando o comportamento em diferentes concentrações de adsorvato (Figura 5).



Fonte: Giles *et al.* (1960)

- As isotermas do tipo “S” (*Spherical*) apresentam curvatura convexa à abscissa, sugerindo que inicialmente a adsorção é baixa e o aumento é gradativo e proporcional ao número de moléculas adsorvidas. A afinidade

entre adsorvente e adsorvato é baixa, sendo chamada de adsorção cooperativa.

- As isotermas do tipo “L” (*Langmuir*) representam isotermas com curvatura côncava à abscissa, indicando que a adsorção é em monocamada. Conforme os sítios do adsorvente são preenchidos, as moléculas de adsorvato encontram dificuldades para encontrar sítios desocupados, ocorrendo, portanto, a adsorção em única camada.
- As isotermas do tipo “H” (*High affinity*) indicam alta afinidade entre adsorvente e adsorvato, visto que, há um rápido preenchimento de sítios ativos. O equilíbrio é rapidamente atingido.
- As isotermas do tipo “C” (*constant partition*) apontam a presença de microporos com moléculas e regiões de diferente cristalinidade no adsorvente. Há uma afinidade constante e caráter linear entre adsorvato e adsorvente (GILES *et al.*, 1960).

As isotermas de adsorção são descritas por diversos modelos com o objetivo de elucidar a relação entre adsorvato e adsorvente com base no ajuste dos dados experimentais dos valores de q versus C .

Nesse estudo serão aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin (FREUNDLICH, 1907; LANGMUIR, 1918; SIPS, 1948; REDLICH e PETERSON, 1959; FOO e AKSU, 2001; HAMEED, 2010).

3.3.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados quando se pretende representar a sorção química em sítios uniformes (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999).

Esse modelo possui alguns pressupostos no que concerne as características do sistema: há um número definido de sítios; os sítios tem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre si; a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A capacidade de adsorção em monocamada é definida pela Equação 7 (LANGMUIR, 1918):

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

Em que:

q_e = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} = quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

k_L = constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

De acordo com Ciola (1981) a isoterma de Langmuir também pode ser expressa em termos de um fator de separação adimensional constante, R_L (Equação 8). O tipo de comportamento do equilíbrio de adsorção varia conforme o valor do parâmetro R_L , conforme observado no Quadro 4.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_{ref}} \quad (8)$$

Em que:

C_{ref} = qualquer concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

k_L = constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

Quadro 4 - Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Hall et al. (1966)

3.3.4.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é adequado para ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MCKAY, 1996; CIOLA, 1981).

É importante ressaltar que neste modelo não há limite de capacidade de adsorção. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q_e pode continuar a aumentar à medida que C_e aumenta (COONEY, 1999). Contudo, isso é fisicamente impossível na adsorção. Logo, Cooney (1999) conclui que dados experimentais que possuem valores elevados de C_{eq} não são bem descritos à equação de Freundlich.

Na Equação 9 é apresentada a equação da isoterma de Freundlich.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Em que:

q_e = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

n = constante de capacidade de adsorção de Freundlich;

k_F = constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{1/n}$).

O fator $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. Em geral uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), maior é a afinidade entre adsorvente e adsorvato. Em contrapartida, quando o valor de $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (COONEY, 1999; DELLE-SITE, 2001).

3.3.4.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips corresponde à uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e pode ser aplicado para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção. A grande vantagem da aplicação deste modelo, é que ele elimina as limitações dos outros modelos de isotermas de adsorção, onde em baixas

concentrações o adsorvato se comporta conforme com o modelo de Freundlich e em altas concentrações se comporta de acordo com o modelo de Langmuir (TSAI e JUANG, 2000).

Na Equação 10 é apresentada a equação da isoterma de adsorção de Sips.

$$q_e = \frac{q_{max} (k_S C_e)^{n_S}}{1 + (k_S C_e)^{n_S}} \quad (10)$$

Em que:

q_e = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

q_{max} = capacidade máxima de adsorção para formação de uma monocamada (mg g^{-1});

k_S = constante do modelo de Sips (L mg^{-1}) - relacionada com a energia de adsorção e assemelha-se ao parâmetro do modelo de Langmuir;

n_S = expoente do modelo de Sips, representa heterogeneidade da superfície do adsorvente com valor entre 0 e 1, sendo classificado como homogêneo e seguindo o modelo de monocamadas de Langmuir se $n = 1$. Se $n < 1$ o sistema é classificado como heterogêneo e segue o modelo de multicamadas de Freundlich (SHINZATO *et al.*, 2009);

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.3.4.4 Modelo de Redlich-Peterson

A equação de Redlich-Peterson pode ser utilizada para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração e aplicada a sistemas homogêneos e heterogêneos (REDLICH e PETERSON, 1959).

A equação empírica de Redlich-Peterson possui características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas de concentrações elevadas, quando β tende a zero (FEBRIANTO *et al.*, 2009; FOO e HAMEED, 2010).

A equação do modelo de Redlich-Peterson é apresentada na Equação 11.

$$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + (a_{RP} C_e^\beta)} \quad (11)$$

Em que:

q_e = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

k_{RP} (L g^{-1}), a_{RP} (mg L^{-1}) e β expoente que varia de 0 a 1, são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

3.3.4.5 Temkin

Conforme Foo e Hameed (2010), este modelo leva em consideração interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação. Além disso, o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear e não logarítmica com o aumento da cobertura do adsorvente, desconsiderando concentrações muito baixas ou muito elevadas (AHARONI e UNGARISH, 1977).

A equação do modelo de Temkin é apresentada na Equação 12.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (k_T C_e) \quad (12)$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

R = constante universal dos gases ($\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T = temperatura (K);

b_T = constante de Temkin em relação ao calor de sorção;

k_T = constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.3.5 Termodinâmica de adsorção

Em processos de adsorção a temperatura afeta principalmente a constante da velocidade de adsorção. O aumento da temperatura pode provocar o aumento de energia cinética e da mobilidade das espécies do adsorvato, levando a um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (SILVA, 2018).

Dessa forma, a termodinâmica trata do fluxo de energia e das propriedades de equilíbrio associadas aos estados de equilíbrio da matéria (NASCIMENTO *et al.*, 2020; HUSSAIN *et al.*, 2021).

O estudo dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande importância, pois estes permitem: determinar se o processo é espontâneo; se é regido por entalpia ou entropia; estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente; obter informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e conhecer a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção) (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Os parâmetros termodinâmicos mais explorados em estudos de adsorção são a variação da energia de Gibbs (ΔG°), a variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°).

A variação da energia de Gibbs (ΔG°) relaciona-se com a constante de equilíbrio e pode ser calculada pela Equação 13.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln k_D \quad (13)$$

Em que:

ΔG° = variação da energia livre de Gibbs padrão de adsorção (kJ mol^{-1});

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura da solução (K);

k_D = constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção.

A energia livre de Gibbs também é relacionada com ΔH° e ΔS° a temperatura constante e pode ser determinado pela Equação 14.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

Em que:

ΔG° = variação de energia livre (kJ mol^{-1});

ΔH° = variação de entalpia (kJ mol^{-1});

ΔS° = variação de entropia ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Os valores de variação de entalpia também podem ser determinados por meio da combinação das Equações 13 e 14, resultando na Equação 15.

$$\ln k_D = \frac{-\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta S^o}{R} = \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (15)$$

3.4 Dessorção

A dessorção é conhecida como um processo contrário à adsorção ou sorção, uma vez que possibilita a recuperação das moléculas de adsorvato retidas no adsorvente, promovendo sua reutilização (ZANELLA; TESSARO; FÉRIS, 2014).

A dessorção é um método que contribui para dois aspectos importantes na sustentabilidade dos processos de adsorção em sistemas de tratamento de água: a) a regeneração do adsorvente, tornando-o reutilizável em diversos ciclos de adsorção/dessorção e, b) a recuperação do adsorvato (PIOL *et al.*, 2019). A reutilização é uma das principais características de um adsorvente utilizado em aplicações de escala real (VAKILI *et al.*, 2019).

Ademais a dessorção estimula a redução de resíduos e custos do processo de adsorção, e também auxilia na compreensão do mecanismo do processo de adsorção (ZHANG *et al.*, 2016). Entretanto, pode haver desvantagens como destruição do material adsorvente e alto custo desse processo (HOPPEN, 2017).

De acordo com Wang e Chen (2009) o processo de dessorção é explicado pela relação entre sólido e líquido, onde a fase sólida é o adsorvente no qual o adsorvato é adsorvido e a fase líquida é o eluente dessorvente.

O eluente dessorvente ou solução regenerante é escolhido com base na eficiência de dessorção. Conforme Chatterjee e Abraham (2019) a eficiência e capacidade de dessorção podem ser influenciados por alguns fatores, tais como, diferenças de pressão, concentração (adsorvato e solução regenerante), aumento da temperatura, pH e tipo de adsorção (quimissorção ou fisissorção). Assim, diferentes soluções regenerantes devem ser investigadas no processo de dessorção (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Alguns estudos disponíveis na literatura envolvendo a dessorção de fosfato em materiais e resíduos de construção civil são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 - Estudos sobre dessorção de fosfato

Autores	Adsorvato	Adsorvente	Concentração da solução regenerante	Porcentagem dessorvida
Lee e Kim (2022)	H ₂ PO ₄	Partículas de magnetita	0,1 M NaOH	94%
Cabral <i>et al.</i> (2021)	KH ₂ PO ₄	Cerâmica vermelha in natura	1 M NaOH	92%
Cabral <i>et al.</i> (2021)	KH ₂ PO ₄	Cerâmica vermelha quimicamente modificada com cal dolomítica	1 M NaOH	17%
Cabral <i>et al.</i> (2021)	KH ₂ PO ₄	Cerâmica vermelha termoquimicamente modificada com com dolomítica	1 M NaOH	14%
Zhang e Fu (2020)	KH ₂ PO ₄	Concreto aerado	Água destilada	5%
Deng e Wheatley (2018)	KH ₂ PO ₄	Concreto triturado reciclado	Água destilada	4-7%
Ajmal <i>et al.</i> (2018)	KH ₂ PO ₄	Óxidos de ferro (ferrihidrita, magnetita e goethita)	1 M NaOH	88,3 – 95,1%
Lalley <i>et al.</i> (2016)	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	Goethita modificada	0,1 M NaOH	79%
Gu <i>et al.</i> (2013)	KH ₂ PO ₄	Tijolo poroso incorporado com resíduos minerais	Água destilada	13,9%
Dionisiou <i>et al.</i> (2013)	KH ₂ PO ₄	Zeólita natural modificada por surfactante	0,01 M KCl	51 %

Fonte: Autoria própria (2023).

No que diz respeito às soluções regenerantes, percebe-se que as soluções alcalinas, principalmente o hidróxido de sódio (NaOH), tem recuperado de modo mais eficiente o fosfato por meio do processo de dessorção (Tabela 5).

Apesar da importância dos estudos de dessorção de fosfato, ainda são poucas as pesquisas reportadas na literatura que contemplam este tema, principalmente em relação ao uso de resíduos de construção civil como adsorventes alternativos.

Também são escassos os estudos sobre os ajustes de dados experimentais por modelos de equilíbrio ou termodinâmica de dessorção do fosfato. No entanto, estudos como de Cabral *et al.* (2021) e Hoppen *et al.*, (2019) na remoção de fosfato e corante, respectivamente, aplicaram às isotermas de dessorção os mesmos parâmetros de ajustes de equilíbrio utilizados nas isotermas de adsorção descritos no item 3.3.4.

3.4.1 Cinética de dessorção

Os modelos cinéticos de dessorção descritos na literatura são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

De acordo com Tseng *et al.* (2009) este é o modelo mais simples e mais utilizado no ajuste dos dados cinéticos experimentais da dessorção (Equação 16).

$$\frac{dq_{td}}{dt} = k_{1d} \cdot (q_{td} - q_{ed}) \quad (16)$$

Em que:

k_{1d} = constante da taxa de dessorção (min^{-1});

q_{ed} = quantidade de adsorvato dessorvido no equilíbrio em fase fluida (mg g^{-1});

q_{td} = quantidade de adsorvato dessorvido em qualquer instante t em fase fluida (mg g^{-1}).

Quando a Equação 16 é integrada na condição inicial $q_{td} = q_{od}$ em $t = 0$, tem-se a Equação 17 não linear.

$$q_{td} = (q_{od} - q_{ed}) e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad (17)$$

Os dados de k_{1d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico de q_{td} versus t , com ajuste não linear.

3.4.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso na Equação 18 (TSENG *et al.*, 2009).

$$\frac{dq_{td}}{dt} = k_{2d} \cdot (q_{td} - q_{ed})^2 \quad (18)$$

Em que:

k_{2d} = constante da taxa de dessorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Quando a Equação 18 é integrada com condição inicial de $q_{td} = q_{0d}$ em $t = 0$, tem-se a Equação 19.

$$q_{td} = q_{ed} + \frac{q_{0d} - q_{ed}}{1 + (q_{0d} - q_{ed}) k_{2d} t} \quad (19)$$

Os parâmetros k_{2d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico de q_{td} versus t , com ajuste não linear.

3.5 Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção em coluna de leito fixo é uma técnica utilizada para reproduzir o processo de adsorção mais próximo da realidade, visando principalmente aplicações em larga escala. Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes, permitindo o uso mais eficiente do adsorvente (LODEIRO; HERRERO; VICENTE, 2006; SOUSA *et al.*, 2007).

Ruthven (1984) ao estudar sobre adsorção em leito fixo relatou a importância da determinação de variáveis como velocidade do fluido e dimensionamento da coluna, e tamanho de poros e partículas. McKay e Bino (1990) reportaram a importância da determinação da capacidade de adsorção esperada e o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato para o cálculo de dimensionamento da coluna.

Um sistema de leito fixo convencional é composto por uma coluna com materiais adsorventes de características específicas que são colocadas em contato com uma solução contendo o adsorvato a ser tratado. Uma bomba é acoplada à coluna com vazão ascendente ou descendente (GASPAR, 2003). Assim, o processo de adsorção é monitorado com a coleta do efluente para medição da concentração do adsorvato efluente em função do tempo (AFROZE; SEN; ANG, 2016).

No decorrer do processo de adsorção, o adsorvato se acumula na superfície das partículas até que o estado de equilíbrio seja atingido (COONEY, 1999). Nas primeiras coletas, a concentração do adsorvato efluente é baixa, uma vez que os adsorventes retêm os compostos que entram na coluna.

Geralmente, o equilíbrio ocorre numa zona mais ou menos larga do leito adsorvente, denominada como zona de transferência de massa (ZTM) ou zona de adsorção (COONEY, 1999; WORCH, 2021). Após algum tempo, a concentração de adsorvato na solução efluente a coluna aumenta à medida que as partículas de adsorvente retêm o adsorvato (GASPAR, 2003).

O gráfico da concentração do adsorvato efluente em função do tempo é chamado de curva de ruptura e tem uma forma sigmoide, uma vez que a concentração efluente aumenta ao longo do processo, tornando-se igual à concentração da solução afluenta. Nesse momento o adsorvente se encontra completamente saturado (RÉGUER, *et al.*, 2011).

Ao avaliar o desempenho da coluna para projetar e otimizar processos de adsorção em leito fixo, são necessários dados cinéticos de curvas de ruptura. (SILVA NETO *et al.*, 2018). De acordo com Nascimento *et al.* (2020) o ponto de ruptura (C_b) ou *breakthrough point*, é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente (C) a coluna é de 5% (por exemplo) da concentração inicial (C_0), ou seja, da concentração de adsorvato que entra na coluna. Esse ponto pode ser determinado pela concentração máxima permitida na legislação de determinado poluente em determinado efluente.

Dessa forma, a concentração de adsorvato efluente à coluna aumenta até que o ponto de exaustão (C_x) seja atingido. Assim, é escolhida uma concentração em torno de 90% da concentração inicial. Quando este valor é atingido, tem-se a saturação do leito, que indica perda de eficiência do adsorvente e necessidade de troca ou regeneração (GEANKOPLIS, 1993).

Conforme Nascimento *et al.* (2020) o desempenho de uma coluna e sua curva de ruptura estão relacionados com a forma e comprimento da zona de transferência de massa (ZTM). A ZTM é uma região que se desenvolve entre a seção da coluna saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado (concentração de adsorvato varia de 90% a 5% do valor de alimentação). Dessa forma, a ZTM é uma região representada pelo comportamento curvilíneo da curva de ruptura, que delimita uma região do leito onde ocorre a adsorção.

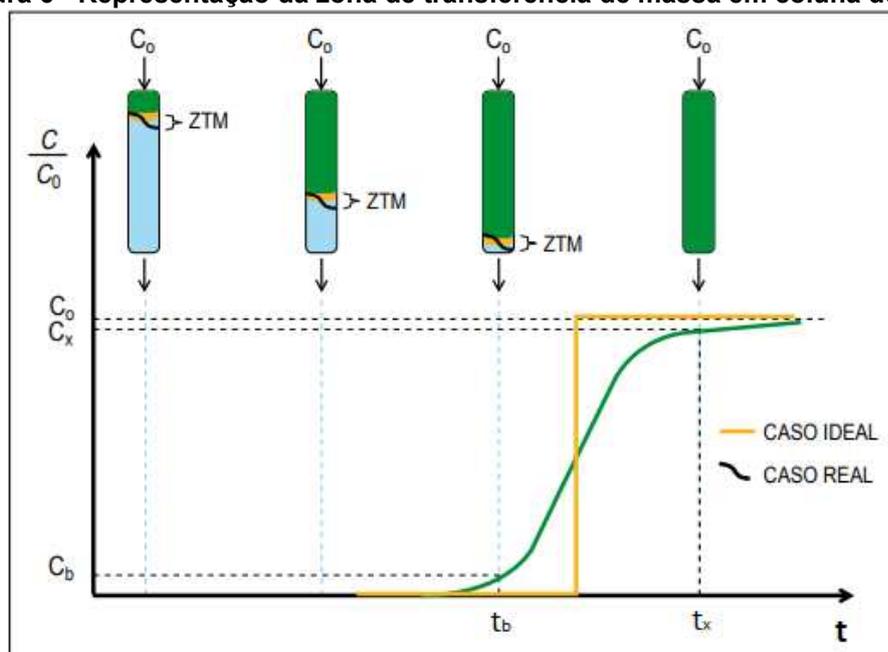
Quanto mais forte a interação entre adsorvente e adsorvato, maior a diferença entre a velocidade do ZTM e a velocidade do fluido. Antes de a ZTM atingir a saída da coluna, a concentração de adsorvato efluente é baixa. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato no efluente aumenta gradativamente. Na

curva de ruptura, esse fenômeno se reflete no ponto de ruptura, t_b . Após esse ponto, a concentração de adsorvato efluente aumenta à medida que a capacidade de adsorção diminui (t_x) (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Quanto mais aberto é o formato da curva (Figura 6), maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor essa região, mais próximo do ideal o sistema se encontra, maior o tempo de uso da coluna durante e mais completa é a dessorção do adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Além disso, a ZTM pode variar em função do tamanho e volume dos poros, diâmetros das partículas, concentração inicial do adsorvato e vazão (COUTO JUNIOR *et al.*, 2015).

Figura 6 - Representação da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo



Fonte: Nascimento *et al.* (2020)

Alguns estudos reportados na literatura trazem experimentos em coluna de leito fixo para remover fosfato utilizando diversos tipos de adsorventes, como: biocarvão eletroquimicamente modificado com lodo férrico (SONG *et al.*, 2011), óxido de ferro (LALLEY *et al.*, 2016), alginato de cálcio (JUNG *et al.*, 2017), subprodutos de aço reciclado (SELLER; HUA; AHIBLAME, 2019), alginato poroso (LUO *et al.*, 2019), fibra de amina acrílica (WEI *et al.*, 2020), óxido férrico granular hidratado (SONODA *et al.*, 2020), materiais calcários (JENSEN *et al.*, 2022) e pó de concreto (LIU *et al.*, 2020).

Entretanto, ainda são escassos os estudos publicados na literatura com aplicação de coluna de leito fixo para remoção de fosfato utilizando resíduos de construção civil, principalmente no que diz respeito ao uso de concreto aerado autoclavado e cimento branco como materiais adsorventes.

3.6 Considerações finais da revisão da literatura

O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento das plantas, exercendo papel fundamental na produção de alimentos. A necessidade da extração expressiva deste nutriente preocupa, uma vez que as reservas mundiais de fósforo são finitas.

Por outro lado, elevadas concentrações de fósforo na água trazem problemas devido a proliferação de algas. A aplicação de fertilizantes em larga escala na agricultura, pode levar seu aparecimento em ecossistemas aquáticos, como córregos e rios.

A presença de concentrações excessivas de fósforo em corpos de água também pode ter origem do lançamento de efluentes brutos e/ou tratados advindos de sistemas convencionais de tratamento com baixa eficiência de remoção de nutrientes.

Atualmente, há vários processos para remoção de fosfato no tratamento de água e efluentes, como a eletrocoagulação, precipitação química ou processos biológicos. Entretanto, esses processos de tratamento, muitas vezes, envolvem a necessidade de manutenção constante, custos relativamente altos, entre outros fatores.

O processo de adsorção em solução aquosa é um processo simples e de fácil operação, que consiste na retenção do adsorvato sob a superfície do material adsorvente, sendo considerada, portanto, uma técnica de separação e purificação.

A dessorção, por outro lado, promove a recuperação das moléculas de adsorvato retidas no adsorvente, possibilitando, dessa forma, a reutilização em diversos ciclos de adsorção-dessorção.

Alguns estudos vêm demonstrando que o processo de adsorção e dessorção utilizando adsorventes alternativos para remoção e recuperação de fosfato é eficiente e satisfatório. O uso de materiais alternativos na adsorção e dessorção traz diversas vantagens como a possibilidade de reaproveitamento de resíduos, diminuição de custos e aumento da vida útil de aterros.

A composição química dos materiais influencia na adsorção de fosfato. Materiais como o concreto aerado autoclavado e cimento branco são ricos em cálcio, fator que aumenta a quantidade de adsorvato retido no sólido, uma vez que este se liga facilmente ao fosfato.

Todavia, para realização de estudos sobre adsorção vários fatores interferentes devem ser levados em consideração, como as características físicas e superficiais do material adsorvente, o pH da solução e a temperatura que podem interferir significativamente no processo adsortivo.

Do mesmo modo, no processo de dessorção, a quantidade dessorvida também pode ser influenciada por alguns fatores como, principalmente, o tipo de adsorção (quimissorção ou fisissorção) e o tipo e concentração da solução regenerante utilizada.

A realização das análises de caracterização dos adsorventes, os estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos são importantes, pois irão denotar características dos adsorventes e possibilitar o entendimento dos mecanismos que ocorrem nos processos de adsorção e dessorção. O emprego de modelos cinéticos e de isotermas aos dados experimentais auxiliam na descrição dos mecanismos envolvidos.

Além dos estudos de adsorção e dessorção em batelada, experimentos em coluna de leito fixo também são interessantes. As principais vantagens do uso desta técnica são a possibilidade de tratar volumes maiores de efluentes e o uso eficiente dos materiais adsorventes, com uma abordagem mais próxima de processos de adsorção em escala real.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as etapas realizadas para desenvolvimento do estudo. Inicialmente são expostos os adsorventes empregados, as metodologias de preparação e de caracterização físico-química, morfológica e textural, bem como a caracterização do adsorvato e metodologia analítica.

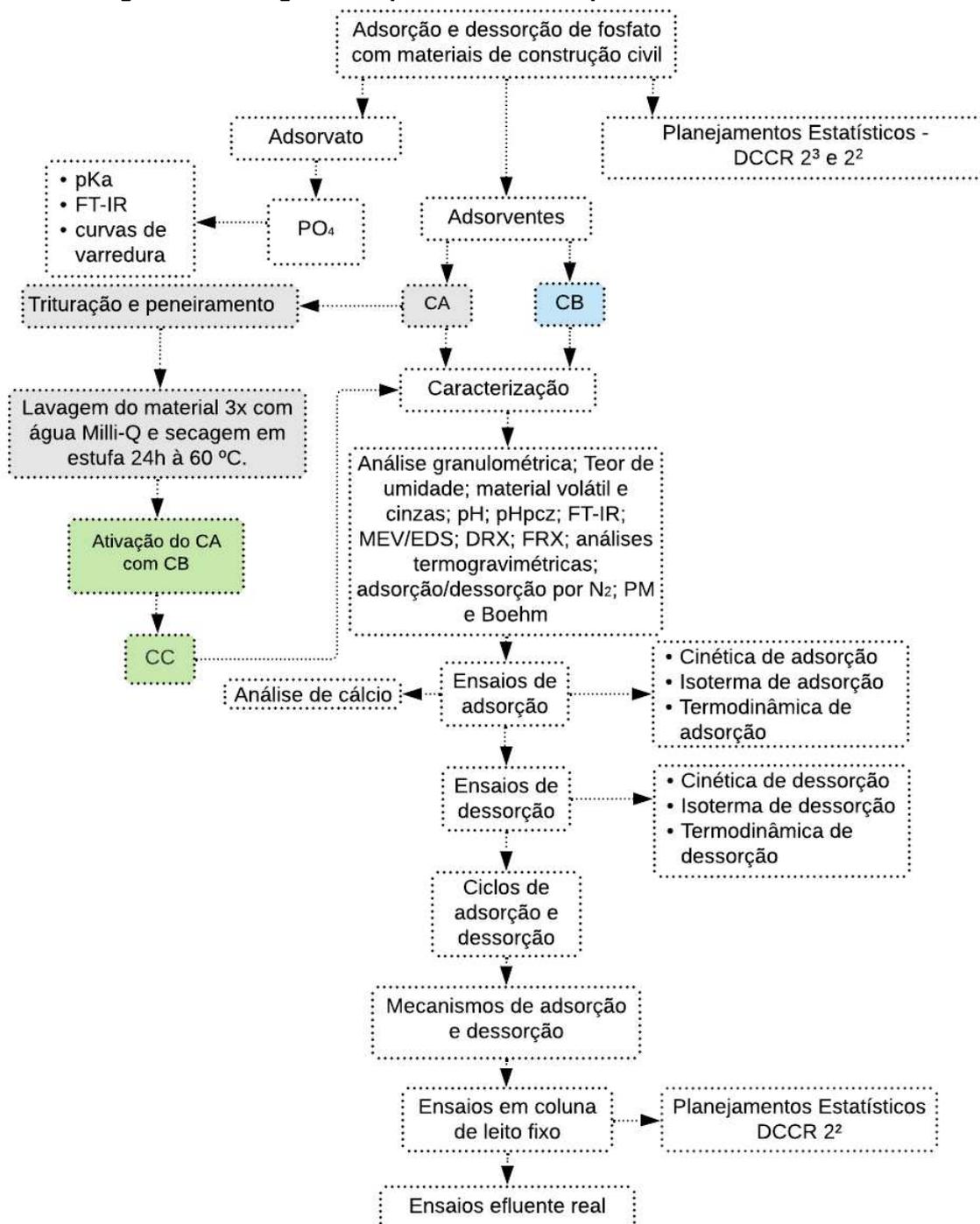
Em seguida, serão abordados os planejamentos experimentais do método do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) utilizados para obtenção das condições ótimas dos ensaios de adsorção. Na sequência são apresentadas as metodologias utilizadas para os ensaios cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos de adsorção e dessorção do fosfato, bem como os ensaios de ciclos de reuso.

Por fim, são apresentadas as metodologias para os ensaios em coluna de leito fixo e os ensaios em batelada utilizando efluente industrial.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Saneamento (LabSan) do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Na Figura 7 é apresentado o fluxograma dos procedimentos experimentais realizados neste estudo para o concreto aerado autoclavado (CA, em cinza), concreto aerado autoclavado ativado com cimento branco (CC, em verde) e cimento branco (CB, em azul).

Figura 7 – Fluxograma de procedimentos experimentais adotados neste estudo



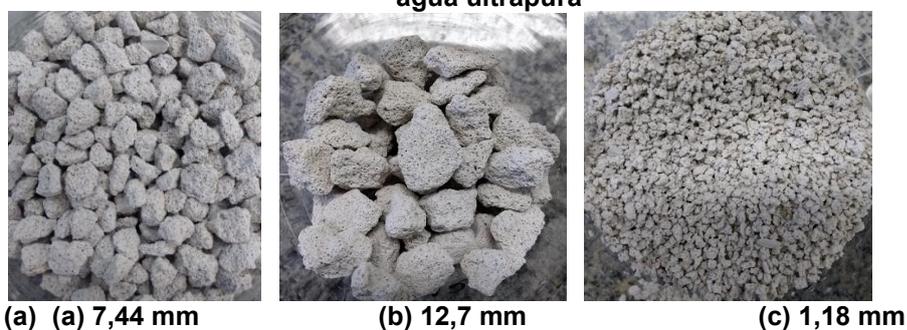
Fonte: Autoria própria (2023)

4.1 Adsorventes

Os materiais precursores dos adsorventes utilizados neste estudo, o concreto aerado autoclavado e o cimento branco, foram cedidos pelo Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) do câmpus Curitiba, sede Ecoville da UTFPR.

O bloco de concreto aerado autoclavado foi rompido em prensa hidráulica universal EMIC DL30000, triturado e peneirado com peneira mecânica Solatest a fim de obter partículas de diferentes granulometrias 0,075, 0,15, 0,3, 0,6, 1,18, 2,36, 4,7, 6,3, e 12,7 mm. O material foi lavado com água ultrapura (três vezes) para eliminar pequenas partículas (pó) e, em seguida, seco em estufa Medclave 2, a temperatura de 60 °C durante 24 horas (adaptado de CASTELLAR *et al.*, 2019). Na Figura 8 são apresentadas algumas imagens das partículas (concreto aerado autoclavado) com as diferentes granulometrias utilizadas neste estudo.

Figura 8 - Granulometrias do concreto aerado autoclavado (CA) após lavagem com água ultrapura

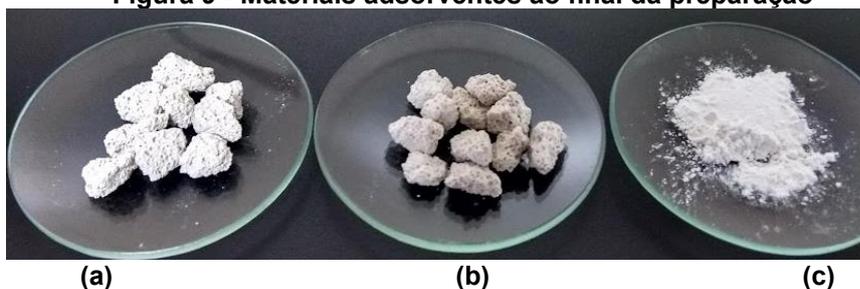


Fonte: Autoria própria (2023)

Com o intuito de desenvolver um novo compósito para este estudo, o concreto aerado autoclavado (CA) foi ativado com cimento branco (CB) formando o compósito concreto aerado autoclavado ativado (CC). Dessa forma, o CA, na granulometria de 7,44 mm (valor ótimo obtido no planejamento experimental apresentado no item 4.4) foi imerso em solução de cimento branco com água destilada (15 g L^{-1}) durante o período de 72 h. Posteriormente, o material foi submetido a secagem em estufa a 60 °C durante 24 horas (adaptado de CABRAL *et al.*, 2021).

Na Figura 9 são ilustrados os materiais adsorventes utilizados neste estudo.

Figura 9 - Materiais adsorventes ao final da preparação



Legenda: (a) CC – compósito de concreto aerado autoclavado ativado, (b) CA – concreto aerado autoclavado, (c) CB – cimento branco

Fonte: Autoria própria (2023)

4.2 Adsorvato

O adsorvato utilizado neste estudo foi o fosfato (PO_4^{-3}), preparado a partir de soluções de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), adquirido da empresa Neon Comercial Reagentes Ltda. No Quadro 6 são apresentadas algumas propriedades e características do adsorvato.

Quadro 6 - Propriedades e características do Fosfato Monobásico de Potássio

Determinações	Especificações
Nome	Fosfato de Potássio Monobásico Anidro
Fórmula Química	KH_2PO_4
Nº CAS de identificação (CAS number)	7778-77-0
Massa molar (g mol^{-1})	136,03
Grau de pureza (%)	98
Aparência	Pó fino branco
Referência do produto	0,1373
Marca	Neon Comercial Reagentes Ltda
pH da solução 5% a 25°C	Entre 4,1 e 4,5
pK_a	7,2
Perda por secagem (105°C) (%)	$\leq 1,0$

Fonte: Neon Comercial Reagentes Ltda (2020).

O KH_2PO_4 foi utilizado sem qualquer tratamento prévio, ou seja, o adsorvato foi utilizado conforme recebido pela empresa fornecedora.

4.2.1 Determinação do pK_a do adsorvato (PO_4^{-3})

O conhecimento do valor do parâmetro pK_a é importante para o entendimento do comportamento das substâncias, indicando em qual valor a substância se apresenta metade ionizada e metade não-ionizada (REIJENGA *et al.*, 2013).

A determinação do pK_a do PO_4^{-3} foi realizada utilizando método potenciométrico adaptado de Reijenga *et al.* (2013). Desta forma, foi preparada uma amostra de 100 mL com concentração de 10 mg L^{-1} de PO_4^{-3} . O pH da solução foi determinado e, ajustado para 1,0 com solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente foi feita titulação com NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para correção do pH para 14.

Em seguida foi elaborado o gráfico do volume do NaOH adicionado *versus* variação do pH e o gráfico da derivada. O ponto de inflexão da titulação representa o pK_a correspondendo à metade do valor do pH nesse ponto (REIJENGA *et al.*, 2013).

4.2.2 Curvas analíticas do fosfato

As curvas analíticas do fosfato foram determinadas por espectrometria de absorção molecular UV-Vis com leituras das absorbâncias no espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000 de acordo com os métodos 4500-P I do Standard Methods (APHA, 2012) e Pompêo e Moschini-Carlos (2003) para determinação de curvas analíticas para fosfato.

Inicialmente, foi preparada uma solução “mãe” com concentração de 40 mg L^{-1} de fosfato. A partir da solução “mãe” foram preparadas soluções diluídas em diferentes concentrações, variando em 1,23, 2,46, 4,92, 7,40, 9,84, 12,3, 14,76 e $17,22 \text{ mg L}^{-1}$. Esta curva foi preparada para utilização nos ensaios preliminares (realizados para determinar a variação das concentrações a serem estudadas) e ensaios cinéticos de adsorção.

Para os ensaios de isoterma e termodinâmica de adsorção e dessorção foram determinadas novas curvas analíticas para o fosfato. Uma solução mãe foi preparada na concentração de 500 mg L^{-1} de fosfato e esta foi diluída em diferentes concentrações, variando em 1,23, 5, 10, 15, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg L^{-1} .

Também foi preparada uma nova curva analítica para o fosfato para utilização nos ensaios em coluna de leito fixo. A solução mãe de fosfato de 40 mg L^{-1} foi diluída em diferentes concentrações, variando em 0,07, 0,15, 0,31, 0,62, 1,23, 2,46, 4,92, 7,38, 9,84 e $12,30 \text{ mg L}^{-1}$.

Todas as curvas analíticas foram preparadas em triplicata e as concentrações lidas no comprimento de onda de 882 nm (POMPÊO e MOSCHINI-CARLOS, 2003).

Após o preparo das curvas analíticas, foi obtida a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2) a partir do gráfico da variação da concentração do fosfato *versus* absorbância lida para cada concentração. Por meio destas curvas foi possível determinar os limites de detecção (LOD) (Equação 20) e quantificação (LOQ) (Equação 21), sensibilidade do método, coeficiente de determinação e desvio padrão (JUSTINO *et al.*, 2010).

$$LOD = 3,3 \cdot \frac{DP_{bco}}{b} \quad (20)$$

Em que:

LOD = limite de detecção (mg L^{-1});

DP_{bco} = desvio padrão do branco;

b = coeficiente angular da curva.

$$LOQ = 10 \cdot \frac{DP_{bco}}{b} \quad (21)$$

Em que:

LOQ = limite de quantificação (mg L^{-1}).

4.3 Caracterização dos adsorventes

O estudo da caracterização dos materiais adsorventes tem como objetivo melhor compreender os mecanismos que envolvem o processo de adsorção e dessorção do fósforo conforme suas propriedades físicas e químicas inerentes do material.

Os materiais adsorventes CA, CC e CB foram caracterizadas por meio da determinação dos parâmetros granulometria, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, massa específica real e volume médio, pH, pH_{pcz} , espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), método de Boehm, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS), difratometria de raio-X (DRX), fluorescência de raio-X (FRX), análise termogravimétrica (TG), análise textural por adsorção/dessorção de N_2 e porosimetria de mercúrio.

No Quadro 7 são apresentados os parâmetros, unidades, equipamentos e referências utilizados para realização das análises de caracterização de amostras de CA, CC e CB.

Quadro 7 - Parâmetros e métodos utilizados para caracterização dos adsorventes

Parâmetro	Unidade	Equipamento	Referência
Granulometria	mm	Moinho de panelas Dialmática, HSM100; Peneiras Bertel	NBR NM 248 (2003)

Teor de umidade	%	Estufa Medclave; balança analítica Shimadzu, AUY220	ASTM D 2867 (2004)
Teor de material volátil	%	Balança analítica Shimadzu, AUY220; mufla Zezimaq	ASTM D 5832-98 (2003)
Teor de cinzas	%	Mufla Zezimaq; balança analítica Shimadzu, AUY220	ASTM D 2866-94 (1998)
Massa específica real e volume médio	g cm ³ ; cm ³	Multipicnômetro de Hélio Quantachrome, MVP-D160-E	ASTM D 6226 (2005)
pH	-	pHmetro Even, PHS-3E	ASTM D 3838-80 (1999)
pH _{pcz}	-	Incubadora Shaker SL222, Solab; pHmetro Even, PHS-3E	Adaptado de Babic <i>et al.</i> (1999)
Grupos funcionais	-	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Varian; 640-IR	Silverstein <i>et al.</i> (2005)
Imagens de superfície	Ampliações de 50x a 10.00kx	Metalizador Quorum, Q150RES; Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss	Dedavid <i>et al.</i> (2007)
Fluorescência de Raio X (FRX)	%	fluorímetro Shimadzu, modelo EDX-720/800HS	Macioski (2017)
Difratometria de Raio X (DRX)	Intensidade/2 θ	Difratômetro de raio X (Shimadzu Co., modelo XRD-7000)	-
Análises termogravimétricas	%	Sistema de análises térmicas (BP Engenharia, modelo RB-3000)	-
Área específica e volume de poros BET	m ² g ⁻¹ ; cm ³ g ⁻¹	Analizador de Estrutura ASAP 2020	Brunauer, <i>et al.</i> (1938)
Porosimetria de mercúrio	m ³ g ⁻¹	Poromaster® automated Mercury porosimeters 8.01	-
Método Boehm	mmol g ⁻¹	Incubadora Shaker SL222 Solab; balança analítica Shimadzu, AUY 220	Boehm (2002)

Fonte: Autoria própria (2023)

4.3.1 Análise granulométrica

A granulometria do concreto aerado autoclavado foi determinada de acordo com a metodologia descrita na norma NBR NM 248 (2003). Determinada quantidade de massa (g) de CA foi macerada e acondicionada na peneira superior do conjunto de peneiras Bertel, com aberturas de malha de 0,075, 0,15, 0,3, 0,6, 1,18, 2,36, 4,7, 6,3, 12,7 mm e fundo, acoplado a um peneirador eletrogravimétrico Contence, sob agitação a 100 rpm durante 5 minutos. Após o término da agitação, as peneiras foram retiradas e a massa do material presente em cada peneira foi determinada na balança Shimadzu, modelo AUY220.

A análise granulométrica do CB foi realizada pelo método de laser no Granulômetro Bettersizer S3 *Plus*, agitação de 1600 rpm, variação de 0,01 a 3500 μm , no Laboratório de Materiais do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC).

4.3.2 Teor de umidade, teor de material volátil e teor de cinzas

O teor de umidade dos materiais adsorventes foi determinado por secagem em estufa em triplicata segundo a norma ASTM D 2867 (2004).

Após calcinação na mufla Zezimaq, modelo 2000.G, a 950 (25) $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, as cápsulas de porcelana foram colocadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente e em seguida as massas foram determinadas na balança analítica Shimadzu, modelo AUY220. Foram inseridos 2,0 (0,1) g de cada material adsorvente nas cápsulas previamente taradas na balança analítica. As massas das cápsulas e dos adsorventes foram anotadas. Em seguida, as cápsulas com as amostras foram levadas à estufa a 150 (5) $^{\circ}\text{C}$ por 3 h e, após, colocadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente para, posteriormente, serem pesadas novamente na balança analítica.

O teor de umidade foi calculado de acordo com a Equação 22.

$$TU (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (22)$$

Em que:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra original (g);

D = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

O teor de material volátil dos adsorventes foi determinado em triplicada de acordo com a norma ASTM D 5832-98 (2003).

Primeiramente foi determinado o teor de umidade com as cápsulas de porcelana pesadas na balança analítica Shimadzu, modelo AUY220, previamente

calcinadas na mufla Zezimaq, modelo 2000.G a temperatura de 950 (25) °C durante 30 minutos e resfriadas em dessecador.

Após a determinação das massas das cápsulas foram acondicionados aproximadamente 2,0 (0,1) g dos materiais adsorventes em cada cápsula. A cápsula com o material adsorvente foi mantida em mufla a 950 (25) °C por 7 minutos. Em seguida, as cápsulas foram retiradas da mufla e resfriadas em dessecador para posterior determinação das massas.

O teor de material volátil foi determinado de acordo com as Equações 23 e 24.

$$\text{Perda de Peso (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (23)$$

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra do adsorvente (g);

D = Massa do recipiente com amostra sem materiais voláteis (g).

$$MV (\%) = E - F \quad (24)$$

Em que:

MV = Material volátil contido na amostra (%);

E = Perda de peso (%);

F = Umidade (%).

O teor de cinzas dos materiais adsorventes foi determinado em triplicata de acordo com a norma ASTM D 2866-94 (1998).

Primeiramente, cápsulas de porcelana foram mantidas em mufla a 650 (15) °C durante uma hora. As cápsulas foram então mantidas no dessecador para resfriamento até temperatura ambiente e as massas foram determinadas na balança analítica Shimadzu, modelo AUY220.

Ao mesmo tempo, massas de 3,0 (0,1) g de cada material adsorvente foram secas em estufa a 150 (5) °C durante 3 h, e em seguida, acondicionadas em dessecador. Após o resfriamento das amostras, massas de 1,0 (0,1) g de cada material adsorvente foram acondicionadas em cápsulas de porcelana. As cápsulas

foram mantidas na mufla a 650 (20) °C durante 8 h para carbonização das amostras. Em seguida, as cápsulas foram colocadas em dessecador para resfriamento e pesagem.

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 25.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos restantes}}{\text{massa inicial da amostra}} \times 100 \quad (25)$$

4.3.3 Massa específica real e volume médio

O picnômetro de deslocamento de gás hélio é utilizado para medir o volume de objetos sólidos com formatos irregulares ou em pó. A medição ocorre por meio da diferença de pressão que o gás exerce no interior de uma câmara em função do parcial preenchimento com relação a uma referência maciça (FREITAS, 2020).

A massa específica dos materiais adsorventes foi determinada utilizando o equipamento Multipicnômetro de Hélio (Quantachrome, modelo MVP-D160-E), de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 6226-2005.

No equipamento foi utilizado gás hélio analítico a 20 psi, 22 °C com diâmetro máximo da célula de 50 mm. As amostras foram mantidas em estufa a 105 °C durante 24 h, e posteriormente transferidas para o dessecador para resfriamento até realização dos ensaios.

Massas de 5,5 g de concreto aerado autoclavado, 6,5 g de concreto aerado autoclavado ativado e 8,8 g de cimento branco foram pesadas, individualmente, na câmara de menor volume.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT), do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.3.4 Determinação do pH

Os ensaios para determinação do pH dos materiais adsorventes foram realizados em triplicata de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D 3838-80 (1999).

Inicialmente o pHmetro de marca EVEN, modelo PHS-3E foi calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. Após, 10 g de cada material adsorvente foram colocados em 100 mL de água deionizada. As soluções foram aquecidas até aproximadamente 90 °C e agitadas em agitador magnético durante 15 minutos. Em seguida, as soluções foram filtradas em papel qualitativo de faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²) e, após resfriamento, foi determinado o pH.

4.3.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero corresponde ao valor do pH em que as cargas positivas e negativas da superfície do adsorvente se igualam, ou seja, a carga é nula. Quando a carga superficial é positiva indica que o pH é inferior ao pH_{pzc}, e quando a carga é negativa o pH é superior ao pH_{pzc} (PINTO *et al.*, 2012).

A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado pela repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005). A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos materiais adsorventes foi realizado pelo método do “experimento dos 11 pontos” adaptado de Regalbuto e Robles (2004), em triplicata.

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,1 mol L⁻¹ para ajustar o pH da solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 M previamente preparada. O pH foi variado em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 em pHmetro Even, modelo PHS-3E. Após os ajustes de pH, foi acondicionada massa de 1,0 g de cada material adsorvente em cada frasco de Erlenmeyer contendo 25 mL da solução de NaCl 0,1 M. Os frascos foram colocados na mesa de agitação orbital SOLAB modelo SL222, com rotação de 150 rpm a temperatura de 25 °C durante 24 h.

Após o término dos ensaios, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul (gramatura de 80 g m²) e, posteriormente, novamente foi determinado o pH. Com os valores de pH inicial e pH final determinados, foi possível elaborar um gráfico para visualização da faixa constante do pH. O ponto de carga zero foi determinado a partir da média dos pontos correspondentes a esta faixa.

4.3.6 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite conhecer os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes. Primeiramente, para estes ensaios, as amostras foram mantidas em estufa a 100 °C durante 3 h para remoção da umidade. Em seguida, foram preparadas pastilhas com adição brometo de potássio (KBr) que foram acondicionadas no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Varian, modelo 640-IR. A obtenção dos espectros ocorreu na região de comprimento de onda e transmitância variando de 400 a 4000 cm^{-1} .

Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.3.7 Determinação dos grupos funcionais pelo método de Boehm

Na superfície dos materiais adsorventes se encontram grupos funcionais que podem ter propriedades ácidas ou básicas. À medida que o caráter ácido aumenta, diminui a concentração dos grupos básicos na superfície (BOEHM, 2002; SONAI *et al.*, 2016).

O método de titulação de Boehm foi empregado para identificação dos grupos funcionais, considerando-se que os grupos básicos, presentes na superfície dos adsorventes, são neutralizados pelo ácido clorídrico (HCl) e os grupos superficiais ácidos (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) são neutralizados pelo carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (BOEHM, 2002).

Para obtenção dos grupos ácidos, massas dos adsorventes foram pesadas (0,30 g) e acondicionadas em nove Erlenmeyers de 150 mL (em triplicata para CA, CC e CB). Para cada adsorvente foram testadas diferentes soluções, em triplicata, adicionando-se, separadamente, 30 mL de solução padronizada de NaOH (0,1 mol L^{-1}), 30 mL de solução de Na_2CO_3 (0,1 mol L^{-1}) e 30 mL de solução de NaHCO_3 (0,1 mol L^{-1}).

Os erlenmeyers foram fechados e agitados em Incubadora Shaker SL222 Solab, a 150 rpm, 24 °C e, após 24 h, as amostras foram filtradas (em papel filtro

qualitativo faixa azul, gramatura de 80 g m⁻²) e coletadas alíquotas de 10 mL de cada amostra.

Em todas as alíquotas foram adicionados 15 mL da solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) e 3 gotas do indicador fenolftaleína para titulação com solução padrão de NaOH (0,1 mol L⁻¹). Assim, com os resultados desta titulação subtraídos dos resultados da titulação das alíquotas de NaHCO₃, foi possível obter os grupos fenólicos.

Para as alíquotas de 10 mL de Na₂CO₃ foram adicionados 15 mL de HCl (0,1 mol L⁻¹) e indicador fenolftaleína para titulação com solução padrão de NaOH (0,1 mol L⁻¹). Com os resultados desta titulação subtraídos dos resultados da titulação das alíquotas de NaHCO₃, foi possível obter os grupos lactônicos.

Nas alíquotas de NaHCO₃ foram adicionados 20 mL de HCl (0,1 mol L⁻¹) e indicador fenolftaleína para titulação com solução padrão de NaOH (0,1 mol L⁻¹). Com esta titulação foi possível obter os grupos carboxílicos.

Testes em branco foram realizados sem os adsorventes, utilizando as mesmas soluções padronizadas de NaOH (0,1 mol L⁻¹), Na₂CO₃ (0,1 mol L⁻¹) e NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹). Os resultados obtidos nos brancos foram subtraídos dos resultados dos procedimentos experimentais.

Os grupos ácidos são formados pelos grupos fenólicos, lactônicos e carboxílicos. Na Equação 26 é apresentado o cálculo para obtenção dos grupos ácidos.

$$mmol = \frac{V_T \cdot N_b \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (26)$$

Em que:

V_T = volume da solução de HCl, NaOH, Na₂CO₃ ou NaHCO₃ (L);

N_b = concentração da solução de NaOH (mol L⁻¹);

V_{al} = volume da alíquota do filtrado (mL);

V_{am} e V_b = volume da solução padrão de NaOH (0,1 mol L⁻¹) gasto nas titulações do volume da amostra e do branco (mL).

Para obtenção dos grupos básicos foi utilizado o mesmo procedimento, entretanto, os adsorventes foram mantidos em agitação com a solução de HCl (0,1 mol L⁻¹). Após a filtragem das amostras, alíquotas de 10 mL foram coletadas e

adicionado o indicador fenolftaleína e tituladas com NaOH (0,1 mol L⁻¹). Para o cálculo foi utilizada a Equação 26, entretanto, com inversão dos valores entre parênteses ($V_b - V_{am}$).

4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter fotomicrografias da estrutura física superficial dos materiais adsorventes, em diversas lentes de amplitude, sendo realizadas antes e após a adsorção. Além disso, as análises de EDS permitiram estimar qualitativamente a composição química presente na superfície das amostras analisadas.

As amostras foram submetidas à metalização prévia com ouro, no metalizador Leica, modelo EM ACE200, com o objetivo de evitar o acúmulo de cargas negativas e tornar a superfície condutora (SARZEDA *et al.*, 2019), possibilitando o registro das imagens no microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MAI 15.

A metalização em ouro dos materiais foi realizada no Laboratório de Microscopia Confocal e Eletrônica do Instituto Carlos Chagas – Fiocruz, Curitiba – PR. As fotomicrografias foram obtidas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Centro.

4.3.9 Difratoimetria de Raio X (DRX)

A análise de difratometria de raio-X foi realizada para determinar quais fases cristalinas estão presentes nos materiais adsorventes. Os materiais foram analisados no difratômetro de raios-X Shimadzu Co., modelo XRD-7000, operando a 30 kV, 30 mA, a temperatura ambiente. Os parâmetros dos ensaios foram: 2θ variando de 5° a 75°, passo angular de 0,02° e velocidade de varredura de 2° min⁻¹. A análise dos resultados foi realizada com auxílio do *software X'Pert Highscore Plus* (durante o período da licença gratuita).

Este ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Centro.

4.3.10 Fluorescência de raio-X (FRX)

A análise de fluorescência de raio-X foi realizada no fluorímetro Shimadzu, modelo EDX-720/800HS, com tubos de Ródio de 500 kV e 100 μ A para determinar quantitativamente a composição dos principais elementos presentes nos adsorventes. As amostras foram analisadas sob condição de vácuo, não sendo utilizados padrões, pois a composição do material é obtida com base no método de parâmetros fundamentais (varredura química) (MACIOSKI, 2017).

O ensaio de FRX foi realizado no Laboratório de Caracterização do NPT (Núcleo de Pesquisa Tecnológica) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.3.11 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada para verificar a taxa de perda de massa dos materiais analisados com o aumento da temperatura de aquecimento. Os ensaios foram realizados utilizando a balança eletrônica BP Engenharia, modelo RB-3000-20, com sensibilidade de 0,01 g e um forno tubular com núcleo de alumina.

Inicialmente foi feita a limpeza do equipamento para obtenção do branco e verificação da normalidade do equipamento procedendo à corrida prévia do padrão de oxalato de cálcio monoidratado.

O sistema de aquecimento foi realizado por resistência metálica solidária a concreto refratário com insolação em fibra cerâmica podendo atingir até 1.200 °C. Gás nitrogênio (N_2) foi utilizado como gás inerte de purga a vazão de 100 mL min^{-1} e rampa de aquecimento de 25 a 1.100 °C, na taxa de aquecimento de 12,5 °C min^{-1} . Os cadinhos de níquel utilizados continham massas das amostra de 5 a 10 g.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização do NPT (Núcleo de Pesquisa Tecnológica) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.3.12 Análise textural por Adsorção/Dessorção de N₂

A análise textural por adsorção/dessorção de N₂ foi realizada para conhecer as propriedades texturais como a área específica (A_{BET}) pelo método descrito por Brunauer – Emmett – Teller (BRUNAUER *et al.*, 1938) e distribuição do volume dos poros e diâmetro médio dos poros pelo método de Barrett – Joyner – Helenda (BJH) (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951). Também é possível conhecer o volume de microporos ($V_{\alpha Total}$), volume total dos poros (V_{Total}) pelo volume de N₂ adsorvido a pressão relativa (P/P_0) e a curva de distribuição do tamanho de poros pelo método da Teoria Funcional de Densidade (TFD) (BRUNAUER *et al.*, 1938). Os materiais adsorventes podem apresentar estrutura sólida porosa, e desta forma, o conhecimento da área superficial e do volume de poros é importante para sua caracterização e estudo (SONAI, 2016).

O equipamento utilizado foi o Analisador de Estrutura ASAP 2020, a -196 °C com N₂ líquido no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS.

4.3.13 Porosimetria de mercúrio

Esta análise compreendeu a determinação da densidade aparente, distribuição de tamanho e volume total de poros e área específica dos adsorventes no porosímetro QUANTACHROME, modelo *Poremaster® Automated Mercury Porosimeters* (8.01).

Para realização da análise foi aplicada uma tensão superficial de mercúrio de 0,480 N/m, densidade de 13,5 g cm³ e ângulo de contato mercúrio/adsorvente de 140°.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.4 Ensaios de adsorção e dessorção em batelada

Nesta seção são apresentados de forma individual, para cada material adsorvente (CA, CC, CB), os planejamentos experimentais para obtenção das

condições ótimas. Em seguida, são apresentadas as metodologias empregadas para realização dos ensaios de adsorção e dessorção de fosfato e os ciclos de reuso.

4.4.1.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

O planejamento experimental para o CA foi realizado por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) tipo estrela, com fatorial 2^3 com níveis (-1 e +1); pontos axiais (-1,681 e +1,681) e triplicata no ponto central (0). O planejamento compreendeu fatores e variáveis que foram determinados e escolhidos após a realização de testes preliminares e, também, por abranger uma ampla faixa de análises com base na literatura (WANG *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017; DENG *et al.*, 2018; ZHA *et al.*, 2018; CASTELLAR *et al.*, 2019).

As variáveis utilizadas foram pH da solução aquosa, granulometria e massa do adsorvente (Tabela 4). A variável resposta avaliada foi a eficiência de remoção de fosfato.

Tabela 4 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CA

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Fator 1 – pH	3,0	4,2	6,0	7,8	9,0
Fator 2 – granulometria	0,5	2,6	6,4	10,2	12,7
Fator 3 – massa do adsorvente	1,0	1,8	3,0	4,2	5,0

Nota: $\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,681$; N= número de variáveis independentes (3).

Fonte: Autoria própria (2023).

Na Tabela 5 é apresentada a matriz do planejamento estatístico DCCR, contendo as variáveis investigadas e seus respectivos níveis dos fatores analisados, com as variáveis codificadas e descodificadas.

Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e descodificadas para CA

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis descodificadas		
	pH	Granulometria (mm)	Massa do adsorvente (g)	pH	Granulometria (mm)	Massa do adsorvente (g)
1	-	-	-	4,2	2,6	1,8
2	+	-	-	7,8	2,6	1,8
3	-	+	-	4,2	10,2	1,8
4	+	+	-	7,8	10,2	1,8

(continua)

Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para CA

(conclusão)						
Variáveis codificadas				Variáveis decodificadas		
Ensaio	pH	Granulometria (mm)	Massa do adsorvente (g)	pH	Granulometria (mm)	Massa do adsorvente (g)
5	-	-	+	4,2	2,6	4,2
6	+	-	+	7,8	2,6	4,2
7	-	+	+	4,2	10,2	4,2
8	+	+	+	7,8	10,2	4,2
9	0	0	-1,681	6,0	6,4	1,0
10	0	0	1,681	6,0	6,4	5,0
11	0	-1,681	0	6,0	0,5	3,0
12	0	1,681	0	6,0	12,7	3,0
13	-1,681	0	0	3,0	6,4	3,0
14	1,681	0	0	9,0	6,4	3,0
15	0	0	0	6,0	6,4	3,0
16	0	0	0	6,0	6,4	3,0
17	0	0	0	6,0	6,4	3,0

Fonte: Autoria própria (2023)

Os ensaios do Planejamento Experimental foram realizados em batelada em Erlenmeyers de 150 mL contendo 100 mL da solução de fosfato de 10 mg L⁻¹. As massas de adsorvente CA, as granulometrias e o pH foram ajustados para cada ensaio, conforme Tabela 5. Os Erlenmeyers foram fechados e mantidos sob agitação de 150 rpm a temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Decorridas 24 horas de ensaio, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul. Alíquotas da solução filtrada foram submetidas à análise quantitativa da concentração de fosfato, conforme APHA (2012). Assim, foram acrescentados à solução, o reagente misto (mistura de molibdato de amônio, tartarato de antimônio e potássio e ácido sulfúrico) e ácido ascórbico. Após o tempo de reação de 15 minutos, foram realizadas as leituras das absorbâncias em espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000 no comprimento de onda fixo em 882 nm.

Com as concentrações de fosfato determinadas, a remoção do fosfato foi calculada pela Equação 28.

$$R_e = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \cdot 100 \quad (28)$$

Em que:

C_o = concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹);

C_t = concentração do adsorvato no tempo t (mg L⁻¹);

R_e = eficiência de remoção (%).

4.4.1.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Foi elaborado um planejamento experimental por meio do DCCR com fatorial 2² com níveis (-1 e +1), pontos axiais (-1,414 e +1,414) e triplicata do ponto central (0). Os fatores utilizados foram pH e massa do CC, conforme Tabela 6, que foram determinados com base na literatura (WANG *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017; DENG *et al.*, 2018; ZHA *et al.*, 2018; CASTELLAR *et al.*, 2019) e, também, após a realização de testes preliminares.

Tabela 6 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CC

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
pH	3	4	6	8	9
Massa do adsorvente (g)	0,3	0,4	0,8	1,2	1,3

Nota: $\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$; N= número de variáveis independentes (3).

Fonte: Autoria própria (2023).

Para este planejamento adotou-se a granulometria ótima obtida no planejamento estatístico do CA (item 4.4.1.1).

A matriz do planejamento estatístico é apresentada na Tabela 7. As variáveis pH e massa do adsorvente foram investigadas e seus respectivos níveis dos fatores estudados, com as variáveis codificadas e decodificadas.

Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para CC

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	pH	Massa do adsorvente (g)	pH	Massa do adsorvente (g)
1	-	-	4	0,4
2	+	-	8	0,4
3	-	+	4	1,2
4	+	+	8	1,2
5	-1,414	0	3	0,8
6	1,414	0	9	0,8
7	0	-1,414	6	0,3
8	0	1,414	6	1,3
9	0	0	6	0,8

(continua)

Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para CC

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		(conclusão)
	pH	Massa do adsorvente (g)	pH	Massa do adsorvente (g)	
11	0	0	6	0,8	

Fonte: Autoria própria (2023)

Os ensaios foram realizados em batelada em Erlenmeyers de 150 mL contendo 50 mL da solução de fosfato de 10 mg L⁻¹. As massas do adsorvente CC e o pH foram ajustados para cada ensaio, conforme Tabela 5. Os Erlenmeyers foram fechados e mantidos sob agitação de 150 rpm a temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Após 3 horas de ensaio, as soluções foram filtradas e submetidas à análise quantitativa da concentração de fosfato, conforme APHA (2012). A remoção do fosfato foi calculada utilizando a Equação 29.

4.4.1.3 Cimento Branco (CB)

O planejamento experimental para o CB foi realizado por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) tipo estrela, fatorial 2³, com níveis (-1 e +1); pontos axiais (-1,681 e +1,681) e triplicata no ponto central (0). As variáveis utilizadas neste planejamento são o pH da solução aquosa, massa de adsorvente e agitação (Tabela 8). Os valores das variáveis foram definidos após a realização de testes preliminares.

Tabela 8 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CB

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Fator 1 – pH	3	4,2	6	7,8	9
Fator 2 – massa de adsorvente (g)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Fator 3 – Agitação (rpm)	100	120	150	180	250

Nota: $\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,681$; N= número de variáveis independentes (3).

Fonte: Autoria própria (2023)

A matriz do planejamento estatístico DCCR é apresentada na Tabela 9 contendo as variáveis investigadas e seus respectivos níveis dos fatores analisados, com as variáveis codificadas e decodificadas.

Tabela 9 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para o CB

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas		
	pH	Massa do adsorvente (g)	Agitação (rpm)	pH	Massa do adsorvente (g)	Agitação (rpm)
1	-	-	-	4,2	0,02	120
2	+	-	-	7,8	0,02	120
3	-	+	-	4,2	0,04	120
4	+	+	-	7,8	0,04	120
5	-	-	+	4,2	0,02	180
6	+	-	+	7,8	0,02	180
7	-	+	+	4,2	0,04	180
8	+	+	+	7,8	0,04	180
9	0	0	-1,681	6,0	0,03	100
10	0	0	1,681	6,0	0,03	200
11	0	-1,681	0	6,0	0,01	150
12	0	1,681	0	6,0	0,05	150
13	-1,681	0	0	3,0	0,03	150
14	1,681	0	0	9,0	0,03	150
15	0	0	0	6,0	0,03	150
16	0	0	0	6,0	0,03	150
17	0	0	0	6,0	0,03	150

Fonte: Autoria própria (2023).

Os ensaios foram realizados em batelada com 50 mL da solução de fosfato de 10 mg L⁻¹. As massas de adsorvente CB, o pH e as rotações por minuto foram ajustados para cada ensaio, conforme Tabela 9. Os frascos foram fechados e mantidos sob agitação de 150 rpm a temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, durante uma hora. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Em seguida, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul. A determinação da concentração de fosfato remanescente foi realizada conforme APHA (2012) e a remoção de fosfato calculada utilizando a Equação 29.

4.4.1.4 Tratamento dos dados experimentais em software

Após a realização dos ensaios e determinação das eficiências de remoção, os dados do delineamento experimental DCCR obtidos para CA, CC e CB foram inseridos no *software Statistica 10.0* (durante o período de licença gratuita), para otimizar os resultados e analisar a influência de variáveis no processo de adsorção. Estas análises compreenderam a determinação dos efeitos das variáveis independentes, cálculo dos coeficientes de regressão e obtenção dos gráficos de Pareto, de curva de nível e superfície resposta.

Por meio da desejabilidade, o conjunto de dados analisados conferiu um valor de otimização da variável resposta, ou seja, um valor que corresponde a melhor combinação dos fatores na maior remoção de fosfato para CA (pH, granulometria e massa de adsorvente), CC (pH, massa de adsorvente) e CB (pH, massa de adsorvente e agitação).

Foram obtidos modelos matemáticos com os valores ótimos obtidos para cada adsorvente. Estes foram validados experimentalmente em laboratório. Também foram determinadas as médias, desvio padrão e coeficientes de variação com os dados obtidos nos ensaios de validação do modelo.

Os dados indicaram a influência da granulometria e massa de CA na remoção de fosfato. A influência do pH não foi verificada. Para CC foi verificada a influência do pH e da massa do adsorvente na remoção de fosfato.

Com relação ao CB foi verificada a influência da massa do adsorvente na remoção de fosfato. Os fatores pH e agitação não influenciaram na remoção de fosfato.

Com a determinação dos valores da condição ótima, foram iniciados os ensaios de cinética, isoterma e termodinâmica de adsorção.

4.4.2 Cinética de adsorção

4.4.2.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Os ensaios cinéticos de adsorção de fosfato foram conduzidos em batelada com os valores ótimos de pH, granulometria e massa de CA determinados no planejamento experimental. Massas de 4,33 g de adsorvente e 7,44 mm de granulometria foram adicionadas a Erlenmeyers de 150 mL contendo 100 mL da solução de fosfato na concentração de 10 mg L⁻¹ em pH de 6,35.

Os Erlenmeyers foram fechados e mantidos sob agitação a 150 rpm a temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, Brasil. Os ensaios foram realizados em triplicata com coleta das amostras nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 7, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24 horas.

Após decorrido o tempo do ensaio, os Erlenmeyers foram retirados e as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul. Este procedimento foi realizado até que o equilíbrio fosse atingido, ou seja, até o momento em que a

quantidade adsorvida de fosfato se mantivesse constante. A análise quantitativa da concentração de fosfato em solução foi determinada conforme APHA (2012). Assim, foram acrescentados à solução o reagente misto (mistura de molibdato de amônio, tartarato de antimônio e potássio e ácido sulfúrico) e o ácido ascórbico. Após o tempo de reação de 15 minutos, as leituras das absorbâncias foram realizadas no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA, no comprimento de onda fixo em 882 nm.

A quantidade de fosfato (adsorvato) retido na solução, após leitura das amostras, foi determinada pela Equação 29:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{M} \quad (29)$$

Em que:

q_t = quantidade adsorvida no adsorvente (mg g^{-1});

$C_o - C_t$ = concentração do fosfato na fase líquida inicial e no tempo t , respectivamente (mg L^{-1});

V = volume da solução (L);

M = massa (g) do adsorvente.

A partir dos resultados experimentais obtidos da quantidade adsorvida em função do tempo, foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich utilizando o *software* Origin® 10.0 (durante o período de licença gratuita) para identificação do mecanismo de controle do processo de adsorção.

A eficiência de remoção do fosfato foi calculada utilizando a Equação 29.

4.4.2.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os ensaios cinéticos de adsorção de fosfato foram conduzidos em batelada com os valores ótimos de pH e massa de CC determinados no planejamento experimental. Massas de 1,2 g de adsorvente foram adicionadas a erlenmeyers de 150 mL contendo 50 mL da solução de fosfato na concentração de 10 mg L^{-1} . O pH foi ajustado em 6,53 utilizando solução de HCl e NaOH de 0,01 M.

Os Erlenmeyers foram fechados e mantidos sob agitação a 150 rpm a temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222. Os ensaios foram realizados em triplicata com coleta das amostras nos intervalos de tempo de 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180, 195 e 210 minutos.

A análise quantitativa do fosfato em solução foi determinada conforme APHA (2012) e a quantidade adsorvida foi calculada a partir da Equação 29.

Com os resultados experimentais obtidos da quantidade adsorvida em relação ao tempo, foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich utilizando o *software* Origin® 10.0 (durante o período de licença gratuita).

4.4.2.3 Cimento Branco (CB)

Nos ensaios cinéticos de adsorção do CB foram adotados os valores ótimos de pH, massa adsorvente e agitação, determinados no planejamento experimental. Massas de 0,05 g de adsorvente foram adicionadas a Erlenmeyers de 150 mL contendo 50 mL da solução de fosfato na concentração de 10 mg L⁻¹. O pH foi ajustado em 7,5 utilizando solução de HCl e NaOH de 0,01 M.

Os frascos foram mantidos sob agitação a 114 rpm na temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222. Os ensaios foram realizados em triplicata com coleta das amostras nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos. Alíquotas foram retiradas até que o equilíbrio fosse atingido. As amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul.

A análise quantitativa do fosfato em solução foi determinada conforme APHA (2012). A quantidade de fosfato na solução, após leitura das amostras, foi determinada pela Equação 29.

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich utilizando o *software* Origin® 10.0 (durante o período de licença gratuita) para identificação do mecanismo envolvido no processo de adsorção. A eficiência de remoção do fosfato foi calculada pela Equação 29.

4.4.2.4 Modelo de Difusão de Poros

Além dos modelos cinéticos empíricos de adsorção previamente apresentados, o Modelo não empírico de Difusão de Poros (MDP) foi utilizado para investigar o efeito da difusão do fosfato nos adsorventes, além da contribuição do parâmetro de transferência de massa na cinética de adsorção. Para determinar esses parâmetros, foram utilizadas isotermas de adsorção, bem como os perfis de concentração obtidos nos ensaios cinéticos (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O MDP pode ser descrito como mostrado nas Equações 30 e 33 (equilíbrio entre as fases sólida e líquida), usando as condições iniciais $t = 0$, $C_p = 0$, $q = 0$ e as condições de contorno apropriadas (Equações 31 e 32) (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999; GALANTE *et al.*, 2010).

Neste modelo, é considerada partícula esférica do adsorvente em uma solução contendo um componente a ser adsorvido.

$$q_t = \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} \rho_p = \varepsilon_p D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C_p}{r \partial r} \right) \quad (30)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (31)$$

$$r = R_p, \quad \varepsilon_p D_{ef} \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_f (C - C_p) \quad (32)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{3M}{R_p \cdot \rho_p \cdot V} k_f (C - C_p) \quad (33)$$

Em que:

C = concentração do componente (mg L^{-1});

C_p = concentração da fase líquida intrapartícula (mg L^{-1});

q = função da C_p , calculada a partir da equação de Langmuir (mg g^{-1});

ε_p = porosidade das partículas;

D_{ef} = coeficiente efetivo de difusão nos poros ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);

k_f = coeficiente de transferência de massa do filme (cm min^{-1});

R_p = raio médio da partícula (cm);
 ρ_p = densidade da partícula (g cm^3);
 M = massa do adsorvente (g);
 V = volume de solução (L);
 t = tempo (min);
 r = coordenada radial.

O sistema de equações algébricas e diferenciais parciais, com as respectivas condições iniciais e de contorno, foi implementado de acordo com a sintaxe padrão gproms (General Process Modelling Simulation). O gPROMS é um pacote computacional utilizado para simulações, estimativa de parâmetros e otimização. Por meio da modelagem, são calculadas soluções de acordo com o método numérico aplicado para resolver sistemas de equações diferenciais (LUNA, 2007).

Os domínios foram discretizados pelo método de colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM), com 6 seções e 3 pontos de colocação por seção. Os parâmetros cinéticos (D_{ef} e K_f) foram calculados usando o método de estimativa heterocedástica incluído no pacote computacional do simulador gPROMS.

4.4.3 Isoterma de adsorção

4.4.3.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Com o tempo de equilíbrio definido nos ensaios cinéticos de adsorção, foram obtidas as isotermas de adsorção para o CA. Os ensaios foram realizados em batelada contendo 100 mL da solução de fosfato nos Erlenmeyers em diferentes concentrações utilizando água destilada (5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L^{-1}) em pH de 6,35, massa de 4,33 g e granulometria de 7,44 mm.

Os frascos de Erlenmeyers foram fechados e mantidos sob agitação a 150 rpm na temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, no tempo de equilíbrio de 22 h. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul. Foram acrescentados às soluções filtradas o reagente misto e ácido ascórbico para determinação da concentração de fosfato (APHA, 2012).

Os dados experimentais da variação da quantidade adsorvida em função da concentração de fosfato foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir,

Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin utilizando o *software* Origin® 10.0 (durante o período de licença gratuita).

4.4.3.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os ensaios de isoterma de adsorção do CC foram conduzidos em batelada contendo 50 mL da solução de fosfato nos Erlenmeyers com diferentes concentrações (5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹). Foram adicionados 1,2 g de massa de adsorvente e o pH ajustado em 6,53 utilizando solução de HCl e NaOH de 0.01 M.

Os frascos de Erlenmeyers foram fechados e mantidos sob agitação a 150 rpm na temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, Brasil, durante 150 minutos, ou seja, no período de tempo do equilíbrio de adsorção verificado nos ensaios cinéticos. Após esse tempo, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul e a concentração de fosfato foi determinada (APHA, 2012).

Os dados experimentais da variação da quantidade adsorvida em função da concentração de fosfato foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin utilizando o *software* Origin® 10.0 (durante o período de licença gratuita).

4.4.3.3 Cimento Branco (CB)

Nos ensaios de isoterma de adsorção do CB foram adotadas as condições ótimas encontradas no planejamento experimental. Massas de 0,05 g de adsorvente foram adicionadas em erlenmeyers de 150 mL com 50 mL da solução de fosfato nas concentrações de 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹. O pH foi ajustado em 7,5 utilizando solução de HCl e NaOH de 0.01 M.

Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação de 114 rpm na temperatura de 24 °C em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, durante 60 minutos, ou seja, no período de tempo do equilíbrio de adsorção verificado nos ensaios cinéticos. Após esse tempo, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul e a concentração de fosfato foi determinada (APHA, 2012).

Os dados experimentais da variação da quantidade adsorvida em função da concentração de fosfato foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin utilizando o *software* Origin® 10.0 (durante o período de licença gratuita).

4.4.4 Termodinâmica de adsorção

4.4.4.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Ensaio para determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção do fosfato foram realizados nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, nas condições ótimas encontradas por meio da desejabilidade. Foram adicionados 100 mL da solução de fosfato, 4,33 g de massa de adsorvente e 7,44 mm de granulometria nos frascos de Erlenmeyer. As concentrações de fosfato são as mesmas utilizadas nos ensaios das isotermas de adsorção (5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹).

Os frascos de Erlenmeyer com as amostras foram colocados na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, mantidos sob agitação constante de 150 rpm no tempo de equilíbrio de 22 h.

Após o tempo de ensaio, as amostras foram filtradas seguindo o mesmo procedimento dos ensaios cinéticos e de isoterma de adsorção para determinação de fosfato (APHA, 2012).

Dessa forma, foram calculados os parâmetros termodinâmicos de energia de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°). Também foram elaborados gráficos da quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa *versus* concentração final de fosfato.

4.4.4.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os ensaios termodinâmicos de adsorção do CC foram conduzidos com as condições ótimas de pH e massa de adsorvente. Para determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção do fosfato foram utilizadas as temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Foram adicionados 50 mL da solução de fosfato, 1,2 g de massa de adsorvente e o pH ajustado em 6,53. As concentrações de fosfato foram as mesmas utilizadas

nos ensaios das isotermas de adsorção (5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹).

Os frascos de Erlenmeyer com as amostras foram colocados na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, e mantidos sob agitação constante de 150 rpm no tempo de equilíbrio de 150 minutos, obtido nos ensaios cinéticos de adsorção.

Após o tempo de ensaio, as amostras foram filtradas seguindo o mesmo procedimento dos ensaios cinéticos e de isoterma de adsorção para determinação de fosfato (APHA, 2012).

Os parâmetros termodinâmicos de energia de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°) foram determinados. Também foram elaborados gráficos da quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa versus concentração final de fosfato.

4.4.4.3 Cimento Branco (CB)

Os ensaios termodinâmicos de adsorção do CB foram conduzidos em batelada adicionando 0,05 g de massa de adsorvente em frascos de Erlenmeyer com 50 mL da solução de fosfato nas concentrações de 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹ em pH 7,5. Para determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção do fosfato foram utilizadas as temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Os frascos foram mantidos na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, e mantidos sob agitação constante de 114 rpm no tempo de equilíbrio de 60 minutos, obtido nos ensaios cinéticos de adsorção.

Posteriormente, as amostras foram filtradas seguindo o mesmo procedimento dos ensaios cinéticos e de isoterma de adsorção para determinação de fosfato (APHA, 2012).

Os parâmetros termodinâmicos de energia de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°) foram determinados. Também foram elaborados gráficos da quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa versus concentração final de fosfato.

4.4.5 Análise de Cálcio (Ca^{2+})

Para determinar a concentração de cálcio liberada em solução pelos materiais adsorventes foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, de acordo com procedimentos descritos na norma ABNT NBR 13812 (ABNT, 1997). Nesta técnica é utilizado o princípio da absorção da radiação ultravioleta por parte dos elétrons. Para isso, a amostra foi vaporizada e atomizada em chama de acetileno. A quantidade de energia radiante emitida pela lâmpada de cátodo, absorvida na chama, é proporcional à concentração de cálcio na amostra (ABNT, 1997).

Amostras de 10 mL foram coletadas após a adsorção do fosfato no CA, CC e CB para avaliar a concentração do Ca^{2+} disponível em solução. Além disso, a concentração do Ca^{2+} também foi avaliada em brancos preparados com água destilada e adição do material adsorvente nas mesmas condições da adsorção no CA, CC e CB. Foram adicionados aos pontos da curva e às amostras de 10 mL, o volume de 200 μL de solução de óxido de lantânio (La_2O_3) 5,8% (v/v) em solução de HCl 25% (v/v).

Os ensaios foram conduzidos (em triplicata) em espectrofotômetro de absorção atômica de chama GBC, modelo Avanta, com corrente de lâmpada de 5,0 mA, vazão de fluxo do combustível de 2,56 L min^{-1} , vazão de fluxo do oxidante de 22,7 L min^{-1} , largura de fenda de 0,5 nm, comprimento de onda de 422 nm e tempo de leitura de 3 segundos.

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.4.6 Ensaios de dessorção e escolha do regenerante e pH da solução

4.4.6.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Para os experimentos de dessorção em batelada, primeiramente, o material adsorvente CA foi saturado com fosfato (10 mg L^{-1}) nas condições ótimas obtidas nos ensaios de adsorção. Após a adsorção, a solução foi filtrada usando papel filtro

qualitativo de faixa azul e o adsorvente foi seco em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas.

Posteriormente, iniciaram os ensaios de dessorção a fim de obter o melhor valor de pH e solução regenerante que fornecem maiores quantidades de fosfato dessorvido. Os ensaios foram realizados com base na metodologia adaptada por Hoppen *et al.* (2019) e Freitas (2020).

Para escolha do regenerante e pH de dessorção foram testados água deionizada 100%, cloreto de potássio (0,5, 0,1 e 0,01 M), cloreto de magnésio (0,5 e 0,1 M), solução de etanol 50% e metanol 50 % para os valores de pH de 3, 4,2, 6, 7,8 e 9. O hidróxido de sódio também foi testado (0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1 M), porém somente no pH da solução (pH 12,6). O hidróxido de potássio foi testado (0,5 e 0,1 M) no pH da solução (11,8).

Nos ensaios de dessorção foram adicionados 4,33 g de CA saturado e seco em frascos de Erlenmeyer com 100 mL da solução regenerante e mantidos a temperatura de 24 °C sob agitação constante de 150 rpm em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, durante 24 horas. A solução foi filtrada em papel qualitativo de faixa azul.

Para determinação da concentração de fosfato dessorvida foi adicionada à solução filtrada o reagente misto e ácido ascórbico (APHA, 2012), e após 15 minutos de reação, as absorbâncias foram lidas no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA, no comprimento de onda de 882 nm.

A quantidade de fosfato dessorvida foi determinada conforme a Equação 34:

$$q_{td} = C_{ed} \frac{V}{M} \quad (34)$$

Em que:

q_{td} = quantidade de fosfato dessorvido do adsorvente (mg g^{-1});

C_{ed} = concentração do dessorvido em fase fluida em qualquer instante t (mg L^{-1});

V = volume da solução (L);

M = massa (g) do adsorvente.

Para determinar a quantidade de fosfato retida na fase sólida foi utilizada a Equação 35.

$$q_{tds} = (q_{tda} - q_{td}) \quad (35)$$

Em que:

q_{tds} = quantidade de adsorvato retido na fase sólida (mg g^{-1});

q_{tda} = quantidade de adsorvato adsorvido em fase sólida (mg g^{-1});

q_{td} = quantidade de adsorvato dessorvido do adsorvente (mg g^{-1}).

Com os resultados experimentais foram construídos gráficos do pH *versus* quantidade dessorvida para o CA.

4.4.6.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Estes ensaios foram semelhantes aos ensaios de dessorção com CA (item 4.4.5.1). Neste caso, o CC foi saturado com fosfato (10 mg L^{-1}) nas condições ótimas encontradas para este adsorvente. Após a adsorção, a solução foi filtrada usando papel filtro qualitativo de faixa azul e o adsorvente seco em estufa Medclave, modelo 2, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

Posteriormente, iniciaram os ensaios de dessorção a fim de obter o melhor valor de pH e solução regenerante que fornecem maiores quantidades de fosfato dessorvido.

Logo, foram testados água deionizada 100%, cloreto de potássio (0,5, 0,1 e 0,01 M), solução de etanol 50% e metanol 50% nos valores de pH de 3, 4,2, 6, 7,8 e 9. O hidróxido de sódio também foi testado (0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1 M), porém, somente no pH da solução (pH 12,6). O hidróxido de potássio foi testado (0,5 e 0,1 M) no pH da solução (11,8).

Para os ensaios de dessorção foram adicionados 1,2 g de CC saturado e seco em frascos de Erlenmeyer com 50 mL da solução regenerante e mantidos a temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante de 150 rpm em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, Brasil, durante 24 horas. Na sequência, a solução foi filtrada em papel filtro qualitativo de faixa azul e ao filtrado adicionou-se reagente misto e ácido ascórbico para determinação da concentração de fosfato dessorvida (APHA, 2012). Após 15 minutos de reação, as absorbâncias foram lidas em espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA, no comprimento de onda de 882 nm.

Com os resultados experimentais foram construídos gráficos do pH *versus* quantidade dessorvida para o CC.

4.4.6.3 Cimento Branco (CB)

Inicialmente o CB foi saturado com fosfato (10 mg L^{-1}) nas condições ótimas encontradas para este adsorvente (massa de 0,05 g, pH 7,5 e agitação de 113,5 rpm). Após a adsorção, a solução foi filtrada usando papel filtro qualitativo de faixa azul e o adsorvente seco em estufa Medclave, modelo 2, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

Posteriormente, iniciaram os ensaios de dessorção a fim de testar água deionizada 100%, cloreto de potássio (0,5, 0,1 e 0,01 M), solução de etanol 50% e metanol 50% nos valores de pH de 3, 4,2, 6, 7,8 e 9. O hidróxido de sódio também foi testado (0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1 M), porém, somente no pH da solução (pH 12,6). O hidróxido de potássio foi testado (0,5 e 0,1 M) no pH da solução (11,8).

Nos ensaios de dessorção foram adicionados 0,05 g de CB saturado e seco em frascos de erlenmeyer com 50 mL da solução regenerante e mantidos a temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante de 150 rpm em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, Brasil, durante 1, 6, 10, 24 e 36 horas. Na sequência, adotou-se a metodologia de APHA (2012) para determinar a concentração de fosfato dessorvida.

Com os resultados experimentais foram construídos gráficos do pH *versus* quantidade dessorvida para o CB.

4.4.7 Cinética de dessorção

4.4.7.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Os ensaios cinéticos de dessorção do CA foram semelhantes aos ensaios cinéticos de adsorção descritos no item 4.4.2.1. Foram adicionados aos Erlenmeyers 100 mL da solução regenerante escolhida e 4,33 g de adsorvente previamente saturado com fosfato (10 mg L^{-1}) e seco em estufa Medclave, modelo 2, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Os frascos foram mantidos na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, Brasil, a temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ e 150 rpm.

A coleta das amostras foi realizada nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 7, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24, 36 e 48 horas. A solução foi filtrada utilizando papel filtro qualitativo de faixa azul. À solução filtrada adicionou-se reagente misto e ácido ascórbico (APHA, 2012). Após o tempo de reação de 15 minutos, foi efetuada a leitura no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA, no comprimento de onda de 882 nm, para determinação da concentração de fosfato.

Os resultados experimentais da quantidade de fosfato desorvido foram ajustados a modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem utilizando o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período de licença gratuita).

4.4.7.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Para os ensaios cinéticos de desorção do CC foi, primeiramente, realizada a saturação do material adsorvente com 10 mg L⁻¹ de fosfato (como no item 4.4.2.2). Em seguida o material foi seco em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas.

Massas de 1,2 g de CC seco foram adicionadas aos Enrlenmeyers com 50 mL da solução regenerante escolhida. Os frascos foram mantidos na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, a temperatura de 24 °C e 150 rpm.

A coleta das amostras foi realizada nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 7, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24, 28, 36 e 48 horas. Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro qualitativo de faixa azul e a concentração de fosfato foi determinada (APHA, 2012).

A quantidade de fosfato desorvida e a quantidade de fosfato retida na fase sólida foi determinada utilizando a Equação 30 e 31, respectivamente.

Os resultados experimentais obtidos foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem utilizando o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período de licença gratuita).

4.4.8 Isoterma de dessorção

4.4.8.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Os ensaios com CA foram conduzidos de forma semelhante ao procedimento descrito no item 4.4.3.1, com adsorção de fosfato nas concentrações de 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹. Após o término dos ensaios de isoterma de adsorção, foram iniciados os ensaios de isoterma de dessorção.

Massas de 4,33 g de CA previamente saturadas e secas em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas, foram colocadas em contato com 100 mL da solução regenerante escolhida. Os frascos foram mantidos sob agitação na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, durante o tempo de equilíbrio verificado nos ensaios cinéticos de dessorção, de 28 horas. Em seguida, filtrou-se a solução e à amostra filtrada adicionou-se reagente misto e ácido ascórbico para determinação da concentração de fosfato (APHA, 2012). As absorbâncias foram lidas no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA.

Com os resultados experimentais foram construídos gráficos da quantidade dessorvida (q_e) *versus* concentração final de fosfato (C), e ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips utilizando o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período de licença gratuita).

4.4.8.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os ensaios com CC foram conduzidos de forma semelhante ao procedimento descrito no item 4.4.3.3, com adsorção de fosfato nas concentrações de 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹. Após o término no ensaio de adsorção, os adsorventes foram filtrados em papel filtro qualitativo de faixa azul e secos em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas.

Para os ensaios de dessorção massas de 1,2 g de CAAA previamente saturadas e secas, foram colocadas em contato com 50 mL da solução regenerante escolhida. Os frascos foram mantidos sob agitação em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, durante o tempo de equilíbrio verificado nos ensaios cinéticos de dessorção, de 36 horas. Em seguida, filtrou-se a solução e a concentração de fosfato

foi determinada (APHA, 2012). As absorvâncias foram lidas em espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA.

Com os resultados experimentais foram construídos gráficos da quantidade dessorvida (q_e) *versus* concentração final de fosfato (C), e ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips utilizando o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período de licença gratuita).

4.4.9 Termodinâmica de dessorção

4.4.9.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

O material adsorvente foi, primeiramente, submetido a ensaios de adsorção nas concentrações de 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹ (item 4.4.4.1). Em seguida, o material foi filtrado com papel filtro qualitativo de faixa azul e seco em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas.

Foi realizado o estudo termodinâmico da dessorção do CA com massas de 4,33 g de CA saturadas e secas colocadas em contato com 100 mL da solução regenerante, pH 12,6. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C, para calcular os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°).

Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, durante o tempo de equilíbrio verificado nos ensaios cinéticos de dessorção, de 28 horas. Em seguida, a concentração de fosfato foi determinada (APHA, 2012) e os parâmetros termodinâmicos de ΔG° , ΔH° e ΔS° foram calculados.

4.4.9.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Para o estudo termodinâmico de dessorção do CC, o material adsorvente foi, primeiramente, submetido a ensaios de adsorção (como no item 4.4.4.2) nas concentrações de 5, 10, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg L⁻¹ de fosfato. Em seguida, o material foi filtrado com papel filtro qualitativo de faixa azul e seco em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas.

Nos ensaios de dessorção, massas de 1,2 g de CC secas foram colocadas em contato com 50 mL da solução regenerante. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C.

Os frascos foram mantidos sob agitação na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, durante o tempo de equilíbrio obtido nos ensaios cinéticos de dessorção, de 36 horas. Em seguida, foram determinadas as concentrações de fosfato dessorvido (APHA, 2012).

Os parâmetros termodinâmicos de ΔG° , ΔH° e ΔS° foram calculados de acordo com as Equações 13, 14 e 15, respectivamente.

4.4.10 Ciclos de adsorção e dessorção

4.4.10.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

A capacidade de regeneração e de reutilização de um adsorvente são aspectos importantes para suas aplicações em escala real (KOH et al., 2022).

Ciclos de adsorção e dessorção de fosfato em meio aquoso foram realizados para avaliar o potencial de reutilização do adsorvente. Desta forma, foram determinadas as eficiências de adsorção e dessorção do CA ao longo dos ciclos, de acordo com estudos reportados por Zhang et al. (2021), Nuryadin e Imai (2021), Jiang et al. (2021), Wang et al. (2022) e Koh et al. (2022).

Para realização da primeira fase de cada ciclo (adsorção), amostras de CA (condição ótima: massa de 4,33 g e granulometria de 7,44 mm) foram adicionadas a 100 mL de solução de fosfato na concentração de 10 mg L⁻¹. Em seguida, os frascos foram fechados e mantidos sob agitação de 150 rpm a temperatura de 24 °C em uma incubadora Shaker Solab, modelo SL222.

Após atingir o tempo de equilíbrio de 22 h (determinado pela cinética de adsorção), as amostras de CA foram filtradas (papel filtro qualitativo de faixa azul, gramatura de 80 g m⁻²). Para determinação da concentração de fosfato residual na amostra filtrada, adicionou-se reagente misto e ácido ascórbico (APHA, 2012) e, em seguida, foi efetuada a leitura no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA. As amostras de CA retido no papel filtro foram secas em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas.

A segunda fase do ciclo compreendeu o processo de dessorção. Amostras de CA saturadas e secas da primeira fase foram colocadas em contato com 100 mL da

solução regenerante escolhida nos ensaios de dessorção. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm e temperatura de 24 °C em uma incubadora Shaker Solab, modelo SL222, Brasil. Após atingir o tempo de equilíbrio de 28h (obtido nos ensaios cinéticos de dessorção), as amostras de CA foram filtradas e a concentração de fosfato foi determinada (APHA, 2012).

Foram realizados seis ciclos seguindo estes procedimentos, em triplicata e na concentração de fosfato de 10 mg L⁻¹).

As quantidades adsorvidas e dessorvidas foram determinadas a partir das Equações 29 e 34, respectivamente. A eficiência da adsorção e dessorção foi determinada por meio da Equação 36.

$$P_{ad} = \frac{q_t}{q_{tds}} 100 \quad (36)$$

Em que:

P_{ad} = percentual de eficiência de adsorção e dessorção (%);

q_t = quantidade do adsorvato dessorvida do adsorvente (mg g⁻¹);

q_{tds} = quantidade do adsorvato retida na fase sólida (mg g⁻¹).

4.4.10.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os ensaios de ciclos de adsorção e dessorção para o CC foram semelhantes aos ensaios de ciclos do CA (item 4.4.9.1) para investigar a reutilização do adsorvente. Portanto, foram determinadas as eficiências de adsorção e dessorção do CC ao longo dos ciclos, de acordo com estudos reportados por Zhang *et al.* (2021), Nuryadin e Imai (2021), Jiang *et al.* (2021), Wang *et al.* (2022) e Koh *et al.* (2022).

Na primeira fase de cada ciclo, massas de 1,2 g do CC foram adicionadas a 50 mL de solução de fosfato na concentração de 10 mg L⁻¹, no pH ótimo de 6,53 obtido nos ensaios de adsorção. Em seguida, os frascos de Erlenmeyer foram fechados e mantidos sob agitação de 150 rpm a temperatura de 24 °C na incubadora Shaker Solab, modelo SL222.

Após atingir o tempo de equilíbrio de 150 minutos (determinado nos ensaios cinéticos de dessorção), as amostras do CC foram filtradas e a concentração do

fosfato residual determinada (APHA, 2012). O material adsorvente retido no papel filtro foi seco em estufa Medclave, modelo 2, a 60 °C durante 24 horas.

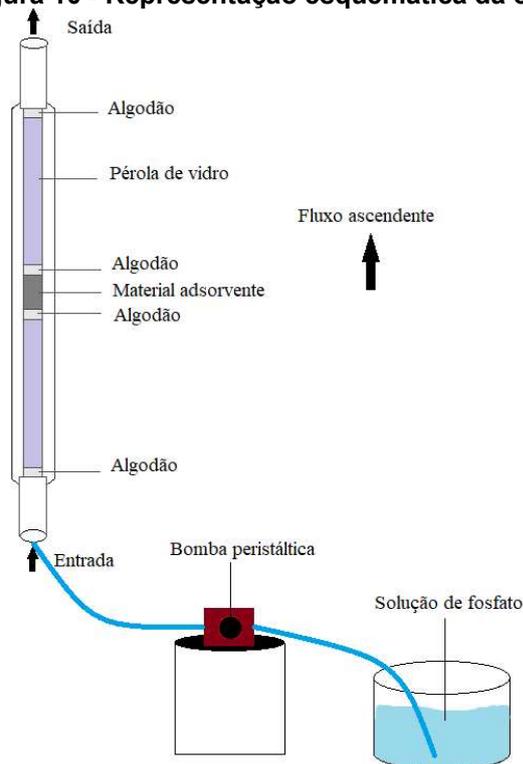
A segunda fase do ciclo compreendeu o processo de dessorção. Amostras do CC saturadas e secas da primeira fase foram colocadas em contato com 50 mL da solução regenerante escolhida nos ensaios de dessorção. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm e temperatura de 24 °C na incubadora Shaker Solab, modelo SL222. Após atingir o tempo de equilíbrio de 36 h (obtido nos ensaios cinéticos de dessorção), amostras do CC foram filtradas e a concentração de fosfato na solução remanescente foi determinada (APHA, 2012).

Foram realizados seis ciclos, em triplicata, nas diferentes concentrações de fosfato (5, 10, 50 e 100 mg L⁻¹). As quantidades e eficiências de adsorção e dessorção foram determinadas.

4.5 Procedimento experimentais para adsorção em leito fixo

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados em coluna de vidro borossilicato (tipo condensador Liebig) com 40,16 cm de altura e 0,86 cm de diâmetro interno (Figura 10).

Figura 10 - Representação esquemática da coluna



Fonte: Autoria própria (2023)

A montagem da coluna foi realizada desta forma, em sentido ascendente: (a) algodão; (b) pérolas de vidro; (c) algodão; (d) material adsorvente; (e) algodão; (f) pérolas de vidro e (g) algodão.

O preenchimento da coluna com pérolas de vidro foi realizado para sustentação do leito e criação de uma zona de fluxo pistonado na entrada da coluna, conforme Couto Junior *et al.* (2015). Também foram colocados chumaços de algodão para garantir que o material adsorvente não penetre entre as pérolas de vidro.

É importante realçar que não há interferência dos materiais inertes (algodão e a pérola de vidro) no processo de adsorção.

Com auxílio de uma bomba peristáltica marca Provitec, modelo DMN 25000 AX-D, a coluna foi alimentada no sentido ascendente, pois é a operação mais indicada para evitar compactação do leito ou formação de caminhos preferenciais (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Para ajustar a vazão da bomba, em um primeiro momento, foi utilizada água destilada na alimentação da coluna de leito fixo.

Posteriormente ao ajuste da vazão afluyente, a coluna foi alimentada com solução de fosfato na concentração de 10 mg L^{-1} em todos os ensaios e pH fixo (obtido pela condição ótima dos ensaios em batelada). Os ensaios foram realizados com variáveis determinadas previamente no planejamento experimental. Para definir as variáveis, uma série de pré-testes foram realizados.

Após a realização de testes preliminares, o planejamento experimental foi elaborado para cada material adsorvente (CA, CC e CB) com fatorial 2^2 com níveis (-1 e +1) e triplicata no ponto central (0). As variáveis estudadas foram a vazão afluyente e a massa do adsorvente.

Na Figura 11 é representada a coluna de leito fixo durante os ensaios com os materiais adsorventes utilizados.

Na Tabela 10 é apresentada a configuração dos níveis e fatores experimentais utilizados no delineamento para CA.

Tabela 6 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CA					
Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Vazão afluyente (mL min^{-1})	1,30	1,70	2,7	3,69	4,00
Massa do adsorvente (g)	6,50	6,80	7,5	8,20	8,5

Nota: $\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$; N = número de variáveis independentes (2).

Fonte: Autoria própria (2023).

É importante ressaltar que os fatores fixos considerados para os ensaios do planejamento experimental do CA foram pH 6,35 (condição ótima obtida nos testes em batelada) e granulometria 0,075 mm. Nos testes preliminares com a granulometria ótima de 7,44 mm, obtida nos ensaios em batelada, foi observada baixíssima adsorção do fosfato, sendo necessário realizar sua trituração.

Na Tabela 11 são apresentadas as matrizes dos planejamentos estatísticos e seus respectivos níveis dos fatores analisados, com as variáveis codificadas e decodificadas para o CA.

Tabela 11 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para o CA

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)
1	-	-	1,70	6,80
2	+	-	3,69	6,80
3	-	+	1,70	8,20
4	+	+	3,69	8,20
5	-1,414	0	1,30	7,50
6	1,414	0	4,00	7,50
7	0	-1,414	2,70	6,50
8	0	1,414	2,70	8,50
9	0	0	2,70	7,50
10	0	0	2,70	7,50
11	0	0	2,70	7,50

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 12 é apresentada a configuração dos níveis e fatores experimentais utilizados no delineamento para CC.

Tabela 12 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CC

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	3,00	3,30	4,00	4,70	5,00
Massa do adsorvente (g)	0,60	0,65	0,80	0,94	1,00

Nota: $\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$; N= número de variáveis independentes (2).

Fonte: Autoria própria (2023).

Os fatores fixos considerados para os ensaios do planejamento experimental do CC foram pH 6,53 (condição ótima obtida nos testes em batelada) e granulometria 0,075 mm. Nos testes preliminares com a granulometria ótima de 7,44 mm, obtida nos testes em batelada, foi observada baixíssima adsorção do fosfato, sendo necessária sua trituração.

Na Tabela 13 são apresentadas as matrizes dos planejamentos estatísticos e seus respectivos níveis dos fatores analisados, com as variáveis codificadas e decodificadas para o CC.

Tabela 13 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e decodificadas para o CC

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)
1	-	-	3,30	0,65
2	+	-	4,70	0,65
3	-	+	3,30	0,94
4	+	+	4,70	0,94
5	-1,414	0	3,00	0,80
6	1,414	0	5,00	0,80
7	0	-1,414	4,00	0,60
8	0	1,414	4,00	1,00
9	0	0	4,00	0,80
10	0	0	4,00	0,80
11	0	0	4,00	0,80

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 14 é apresentada a configuração dos níveis e fatores experimentais utilizados no delineamento para CB.

Tabela 14 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento para o CB

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	3,50	3,90	4,75	5,63	6,00
Massa do adsorvente (g)	0,10	0,13	0,19	0,25	0,28

Nota: $\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$; N= número de variáveis independentes (2).

Fonte: Autoria própria (2023).

Os fatores fixos considerados para os ensaios do planejamento experimental do CB foram pH 7,5 (condição ótima obtida nos testes em batelada) e granulometria 12,18 μm , a mesma usada nos testes em batelada.

Na Tabela 15 são apresentadas as matrizes dos planejamentos estatísticos e seus respectivos níveis dos fatores analisados, com as variáveis codificadas e decodificadas para o CB.

Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental, variáveis codificadas e descodificadas para o CB

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas	
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)
1	-	-	3,90	0,13
2	+	-	5,63	0,13
3	-	+	3,90	0,25
4	+	+	5,63	0,25
5	-1,414	0	3,50	0,19
6	1,414	0	6,00	0,19
7	0	-1,414	4,75	0,10
8	0	1,414	4,75	0,28
9	0	0	4,75	0,19
10	0	0	4,75	0,19
11	0	0	4,75	0,19

Fonte: Autoria própria (2023)

A variável resposta analisada foi o tempo em que ocorre a saturação de 90% do leito, ou seja, o momento em que a concentração de adsorvato no efluente da coluna é de 10% da concentração inicial. Assim, como a concentração de fosfato inicial é de 10 mg L⁻¹, o ponto de ruptura ocorre quando a concentração do efluente atingir 1 mg L⁻¹ de fosfato.

Após a realização dos ensaios os dados experimentais foram aplicados no *software* Statistica 10.0 (durante o período de licença gratuita) para determinação dos efeitos das variáveis independentes, cálculo dos coeficientes de regressão e obtenção dos gráficos de Pareto, de curva de nível e superfície de resposta.

A condição ótima dos ensaios foi determinada pela desejabilidade, assim como os modelos matemáticos que foram validados experimentalmente em laboratório.

4.5.1 Modelos e análise de dados

O comportamento das curvas de ruptura obtidas na análise da condição ótima para cada adsorvente foram analisadas com base nos modelo de Thomas e modelo de Yoon-Nelson. Os modelos fornecem informações para compreender o processo de remoção de fosfato utilizando CA, CC e CB.

O modelo de Thomas supõe que o processo de adsorção está em conformidade com a isoterma de adsorção de Langmuir para o equilíbrio e cinética de adsorção de segunda ordem reversível (SINGH *et al.*, 2017; RECEPOĞLU *et al.*,

2018; LIU *et al.*, 2020). É utilizado para condições de adsorção desfavoráveis e favoráveis (NASCIMENTO *et al.*, 2020). O modelo de Thomas é expresso pela Equação 37.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot w}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t \quad (37)$$

Em que:

C = concentração do adsorvato em determinado volume (mg L^{-1});

C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1});

t = tempo (min);

k_{Th} = constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$);

q_0 = quantidade de fosfato no equilíbrio (mg g^{-1});

w = massa de adsorvente (g);

Q = vazão (mL min^{-1}).

O modelo de Yoon-Nelson baseia-se na suposição de que a probabilidade de adsorção do adsorvato é inversamente proporcional a cobertura da superfície e a probabilidade de ruptura do leito (ZONG *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2017; RECEPOĞLU *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2020). O modelo de Yoon-Nelson é expresso pela Equação 38.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (38)$$

Em que:

k_{YN} = constante de Yoon-Nelson (min^{-1});

τ = tempo 50% de saturação (min);

t = tempo (min).

Para conhecer a capacidade de adsorção máxima do adsorvente pode ser utilizada a Equação 39 (TALAT *et al.*, 2018).

$$q_{max} = \frac{\tau \cdot W \cdot C_0}{m} \quad (39)$$

Em que:

W = vazão (mL min^{-1});

C_0 = concentração (mg mL^{-1});

m = massa (g).

4.6 Ensaios com efluente industrial na condição ótima

Amostras de efluente industrial foram coletadas em fábrica de farinha de milho na cidade de Irati – PR. A produção de farinha de milho é de 600 kg d^{-1} e a geração diária de efluente na fábrica é de aproximadamente 600 m^3 .

Frascos de polietileno foram utilizados para a coleta das amostras de acordo com procedimentos descritos na ABNT NBR 9898 (1987), em dois pontos da fábrica: ponto 1 – esgoto bruto e ponto 2 – efluente pós-tratamento primário.

Posteriormente, as amostras coletadas foram tratadas com CA, CC e CB nos tempos e condições ótimas obtidas nos ensaios em batelada. Os ensaios foram realizados em Incubadora Shaker SL222 Solab.

As concentrações de fosfato nos estudos em batelada foram escolhidas por conta da proximidade com os valores de concentração já encontrados nesses efluentes industriais, como é o caso do efluente de fábrica de farinha de milho.

A caracterização físico-química das amostras antes e após o tratamento foi realizada em triplicata, seguindo as metodologias descritas na Tabela 16.

Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos a serem utilizados para caracterização e avaliação do tratamento por adsorção

Parâmetros	Unidade	Método de análise	Referência
pH	-	Potenciométrico 4500_H+	Rice et al. (2012)
Demanda química de oxigênio	mg L^{-1}	Espectrofotométrico 5220_D	Rice et al. (2012)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S cm}^{-1}$	Condutimétrico 2510_B	Rice et al. (2012)
Turbidez	UNT	Nefelométrico 2130_B	Rice et al. (2012)
Fósforo total	mg L^{-1}	Método do ácido ascórbico – Espectrofotométrico 4500_P	Rice et al. (2012), Pompêo e Moschini-Carlos (2003)
ST	mg L^{-1}	Gravimétrico 2540_B	De Godoi et al. (2021)
STF	mg L^{-1}	Gravimétrico 2540_E	De Godoi et al. (2021)
STV	mg L^{-1}	Gravimétrico 2540_E	De Godoi et al. (2021)
SST	mg L^{-1}	Gravimétrico 2540_G	De Godoi et al. (2021)

Fonte: Autoria própria (2023)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

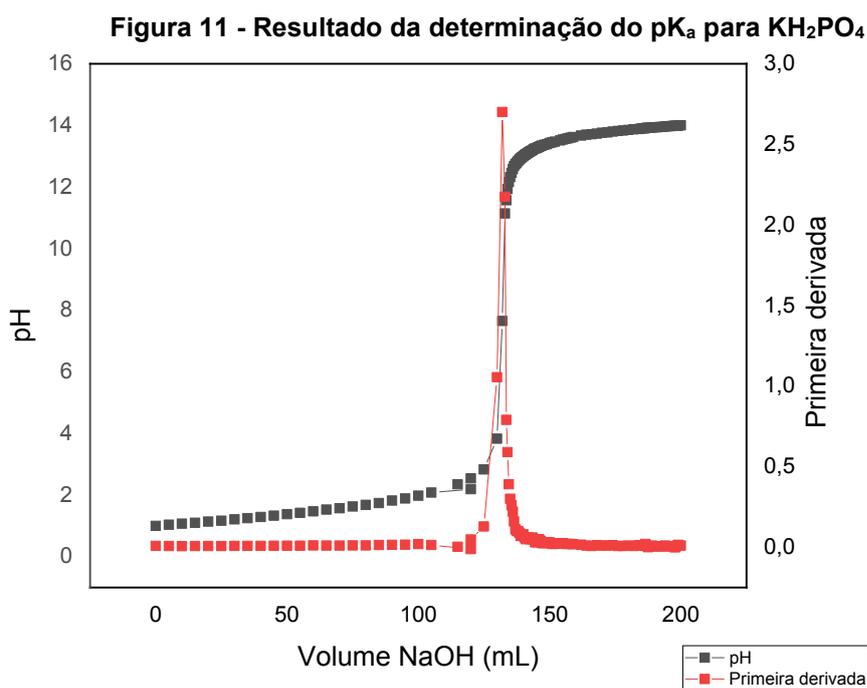
Neste item é apresentada a caracterização do adsorvato e as curvas analíticas do fosfato utilizadas nos ensaios. Em seguida, os resultados da caracterização físico-química e textural do concreto aerado autoclavado (CA), compósito de concreto aerado autoclavado ativado (CC) e cimento branco (CB) são discutidos.

Posteriormente, são abordados os resultados da otimização dos planejamentos experimentais juntamente com a validação do método. Na sequência, são expostos e discutidos os comportamentos dos ensaios cinéticos, de equilíbrio, termodinâmicos e ciclos de adsorção e dessorção do fosfato.

Por fim, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de fosfato em coluna de leito fixo, e os ensaios de adsorção de fosfato utilizando efluente industrial da indústria de processamento de farinha de milho.

5.1 Caracterização do adsorvato KH_2PO_4

A variação do volume NaOH em função do pH e da primeira derivada para determinação do pK_a pode ser observada na Figura 11, na qual é verificado o aumento do pH condicionado à adição da solução de NaOH.



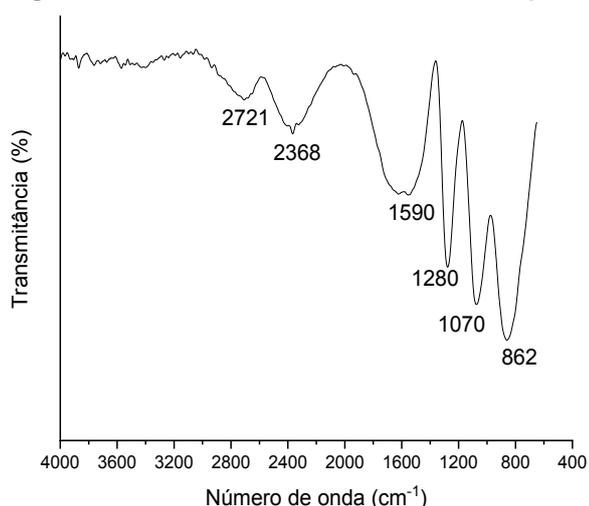
Fonte: Autoria própria (2023)

Com a primeira derivada foi determinado o ponto de inflexão (ponto final) da titulação de 14,4 e o pK_a de 7,2, correspondendo à metade do valor neste ponto. Rout *et al.* (2014) obtiveram pK_a 7,2 para H_2PO_4 . Segundo Reijenga *et al.* (2013) e Giacomini *et al.* (2017) o valor do pK_a indica em qual valor a substância se apresenta metade ionizada e metade não-ionizada. Ou seja, quanto menor for o pK_a do adsorvato, maior a sua dissociação em solução aquosa, resultando em uma solução mais ácida devido a liberação de prótons na forma H^+ .

Quando o pH da solução se torna menor que o pK_a , a solução doa mais prótons do que hidróxidos, tornando a superfície adsorvente positivamente carregada e atraindo espécies de fosfato (ELNEMR, 2009; ROUT *et al.*, 2014). Neste estudo, a maior remoção de fosfato foi obtida em pH 6,35, 6,53 e 7,5 para CA, CC e CB, respectivamente. Dessa forma, os valores de pH para CA e CC foram menores que o valor de pK_a , diferentemente do observado para CB. Entretanto, é necessário salientar que os valores de pH obtidos para CA e CB não foram significativos na remoção de fosfato, de acordo com os resultados obtidos pela análise de variância (ANOVA) no planejamento estatístico (item 5.4.1).

Os grupos funcionais presentes na estrutura do KH_2PO_4 identificados pela análise de FTIR são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Resultado da análise de FTIR para KH_2PO_4



Fonte: Autoria própria (2023)

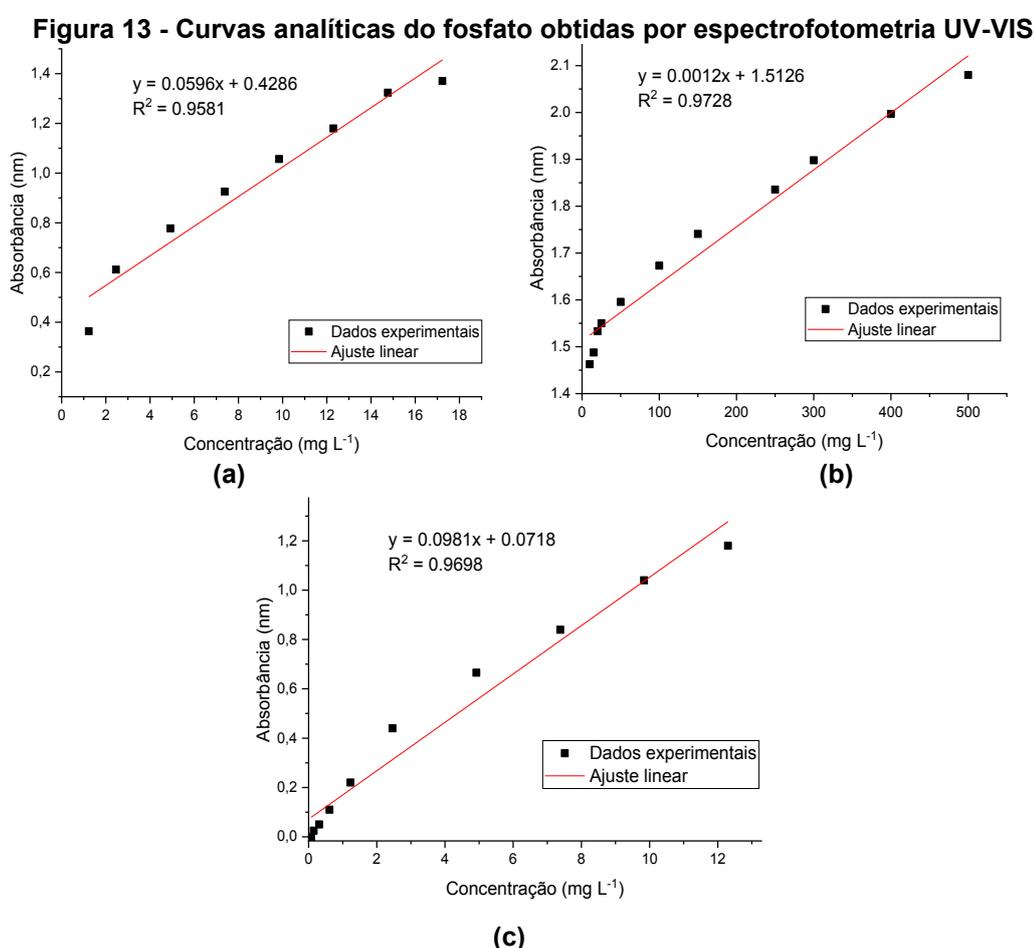
As bandas em 1280 e 1070 cm^{-1} se referem aos grupamentos fosfato $P=O$, a banda em 862 cm^{-1} à vibração de alongamento de $P-O-H$, e as bandas em 1590 e 2368 cm^{-1} à vibração de estiramento de $O=P-OH$. Uma vibração fraca pode ser

observada na banda 2721 cm^{-1} , indicando vibração de alongamento assimétrico de P-O-H.

Alguns autores constataram bandas semelhantes para o fosfato, como Aouada *et al.* (2008) observaram grupamento fosfato e presença de íons fosfato em 1305 , 1075 e 935 cm^{-1} ; e Ghane e Dizaji (2012) que notaram bandas em 537 , 904 , 1107 e 1297 cm^{-1} , relacionando-os com a vibração de flexão de HO-P-OH, vibração de alongamento P-O-H e as duas últimas com a vibração de alongamento de P=O, respectivamente.

5.2 Curvas analíticas do adsorvato KH_2PO_4

Na Figura 13 são apresentadas as curvas analíticas do fosfato preparadas para os ensaios preliminares e cinética de adsorção e dessorção (a), isoterma e termodinâmica de adsorção e dessorção (b), e de coluna em leito fixo (c), e os respectivas equação linear e coeficiente de determinação (R^2).



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 17 são apresentados os valores do limite de detecção, sensibilidade do método e limite de quantificação para as curvas analíticas determinadas.

Tabela 17 - Parâmetros para validação da metodologia utilizada para obtenção das curvas analíticas

	Limite de detecção (mg L⁻¹)	Sensibilidade do método (mg L⁻¹)	Limite de quantificação (mg L⁻¹)	R²	Desvio padrão
Figura 13a	0,1198	0,0591	0,5812	0,9581	0,0035
Figura 13b	0,1258	0,0012	0,4811	0,9728	0,0001
Figura 13c	0,1274	0,0981	0,3859	0,9698	0,0037

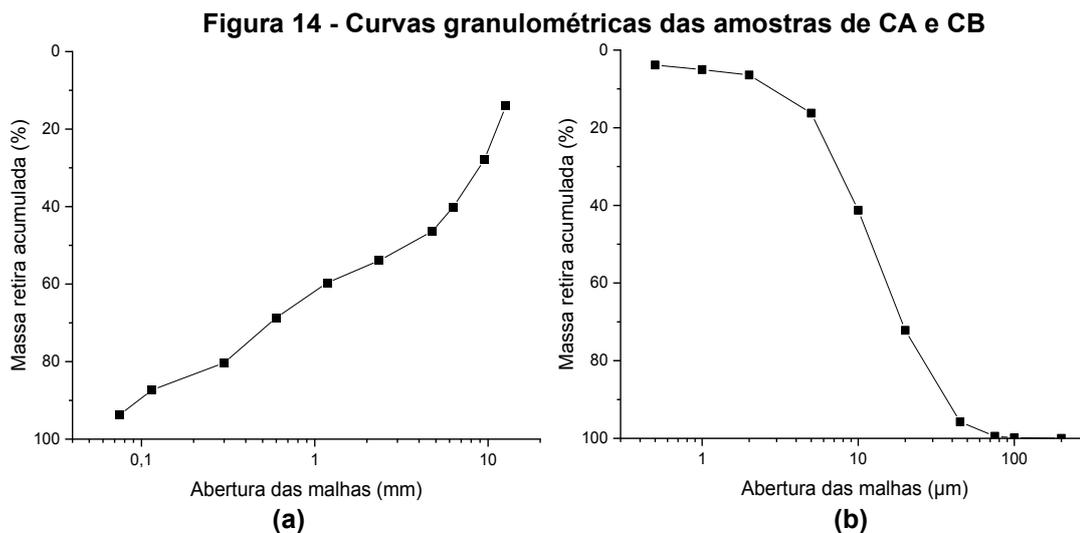
Fonte: Autoria própria (2023)

O limite de detecção (LOD) pode ser entendido como a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não quantificada (ANVISA, 2003). O limite de quantificação (LOQ) corresponde a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser quantificada com exatidão e precisão (ANVISA, 2003).

5.3 Caracterização dos adsorventes

5.3.1 Análise granulométrica

Na Figura 14 são apresentados os gráficos da distribuição granulométrica do CA e CB. A curva granulométrica para CA foi determinada conforme metodologia descrita na norma NBR NM 248 (ABNT, 2003) e a curva granulométrica para CB foi realizada utilizando o método de granulometria à laser devido ao menor tamanho das partículas.



A análise granulométrica para CC não foi realizada, uma vez que para os ensaios com CC foi utilizada apenas a granulometria ótima de 7,44 mm obtida para CA.

As amostras de CA (Fig. 14a) tem partículas com diâmetro efetivo D_{10} de 0,90 mm (diâmetro correspondente à abertura de malha em que passa 10% em massa do material total peneirado) e D_{60} de 6,34 mm, resultando no coeficiente de uniformidade (C_{un}) de 7,05.

O coeficiente de uniformidade (C_{un}) é a razão entre os diâmetros correspondentes à abertura de malha em que passam 60% e 10% em massa do material total peneirado. Esta relação indica, “falta de uniformidade”, pois seu valor diminui ao ser mais uniforme o material. Consideram-se, de granulometria muito uniforme, os materiais com $C_{un} < 5$, de uniformidade média se $5 < C_{un} < 15$ e desuniforme quando $C_{un} > 15$ (MARGON *et al.*, 2003). Além disso, conforme Moreiras *et al.* (2018) quanto maior o valor do coeficiente de uniformidade, maior é a distribuição dos valores de diâmetro das partículas.

Desta forma, o concreto aerado autoclavado (CA) pode ser considerado um material de uniformidade média.

As amostras do CB (Fig. 14b) possuem partículas com diâmetro efetivo D_{10} de 3,47 μm , D_{50} (médio) de 12,18 μm , D_{60} de 18,18 μm e D_{97} (máximo) de 50,51 μm , resultando no coeficiente de uniformidade (C_{un}) de 5,24. Assim, o cimento branco pode ser considerado um material com uniformidade média.

Melo, Gomes e Moraes (2021) e Monteiro et al. (2015) obtiveram C_{un} de 22,19 e 45,00, respectivamente, em agregados de concreto, classificando-os como materiais desuniformes, corroborando com valor de CA deste estudo. Para o cimento branco não foram encontrados estudos de coeficiente de uniformidade disponíveis na literatura.

5.3.2 Análises de teor de umidade, teor de materiais voláteis e teor de cinzas

Na Tabela 18 são apresentados os resultados das análises de teores de umidade, material volátil e cinzas para CA, CC e CB antes da adsorção.

Tabela 9 - Resultados dos teores de umidade, material volátil e cinzas para amostras de CA, CC e CB

Parâmetros	N*	CA**	CC	CB
Teor de umidade (%)	3	1,83 (0,33)	6,11 (1,08)	0,70 (0,27)
Teor de material volátil (%)	3	14,12 (0,09)	14,16 (0,19)	12,44 (0,94)
Teor de cinzas (%)	3	14,64 (0,29)	14,31 (0,09)	15,26 (3,51)

Nota: * N = número de amostras; ** Os valores correspondem à média (desvio padrão).

Fonte: Aatoria própria (2023)

Os valores de teor de umidade obtidos foram de 1,83, 6,11 e 0,70% para CA, CC e CB, respectivamente. O valor de CA é próximo ao encontrado por Rocha (2012a) que obteve teor de umidade de 1,01% para o concreto armado.

De acordo com Freire (2005) o teor de umidade do concreto está relacionado com sua durabilidade, pois a presença simultânea do ar e da água em sua superfície contribui para o processo de corrosão. Assim, a velocidade de corrosão está relacionada à umidade do concreto.

Os maiores valores de teor de umidade verificados para CA e CC, podem ser justificados pela preparação do CA quando este foi lavado com água Milli-Q seguido de secagem em estufa a 60 °C durante 24 h. O CC permaneceu imerso em solução de água destilada com cimento branco durante 72 h e posteriormente seco em estufa a 60 °C durante 24 h.

Valores similares de teor de material volátil foram obtidos para CA, CC e CB, de 14,12, 14,16 e 12,44%, respectivamente. Os valores semelhantes obtidos para os adsorventes podem estar relacionados às suas composições químicas que também são similares entre si como observado neste estudo. Conforme Garcia *et al.* (2014), os materiais voláteis tem relação direta com a decomposição térmica. À vista disso,

os autores reiteram que elevados teores de materiais voláteis facilitam a queima mesmo em baixas temperaturas, aumentando a reatividade e a combustão.

O mesmo foi verificado para os valores de teor de cinzas, similares, para CA, CC e CB, indicando presença de constituintes do mineral sólido não combustível.

Conforme Brandão *et al.* (2006) a análise de teor de cinzas determina o teor de matéria orgânica relacionada à volatilização de substâncias por meio da elevação da temperatura (de 950 °C), transformando-os em H₂O, CO₂, dentre outros compostos.

Poucos estudos são reportados na literatura com análises de teor de umidade, material volátil e teor de cinzas para materiais ou resíduos de construção civil como o concreto aerado autoclavado e cimento branco, o que dificulta a comparação com os resultados obtidos nesta pesquisa.

5.3.3 Análises de massa específica real e volume médio

Os resultados da análise da massa específica obtidos a partir do método de picnometria de hélio para densidade real estão descritos na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultado das análises de picnometria de hélio para amostras de CA, CC e CB antes e após a adsorção

Amostra	V _{min} (cm ³)	V _{máx} (cm ³)	V _m (cm ³)	ρ (g cm ³)
<i>Antes da adsorção</i>				
CA	2,13	2,38	2,25	2,55 (0,02)
CC	2,72	2,74	2,73	2,42 (0,003)
CB	2,92	2,97	2,94	3,00 (0,02)
<i>Após a adsorção</i>				
CA	2,39	2,51	2,45	2,58 (0,01)
CC	2,53	2,56	2,54	2,57 (0,01)
CB	1,81	1,82	1,81	2,61 (0,004)

Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores de massa específica real foram de 2,55 g cm³ e 2,42 g cm³ para CA e CC, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos verificados por Castellar *et al.* (2019) e Kumara *et al.* (2019) que obtiveram 2,51 g cm³ e 2,49 g cm³ para concreto aerado autoclavado britado.

É possível verificar que os valores de massa específica para CA e CC foram similares entre si, o que indica que a ativação do concreto aerado autoclavado com cimento branco não influenciou na variação dos valores. O valor da massa específica

real para o cimento branco de $3,00 \text{ g cm}^3$ resultou próximo ao valor de Carbone (2012) de $2,96 \text{ g cm}^3$ para cimento branco.

Após a adsorção, foram verificados valores de massa específica real similares em relação aos valores obtidos antes da adsorção para CA e CC. Por outro lado, foi observada diminuição nos valores de massa específica real de 13% para CB após a adsorção.

Alfredo (2013) destaca que se a massa específica real for muito baixa, o adsorvente flutuará sobre o fluido, diminuindo sua capacidade adsorviva. Todavia, o autor ressalta que se a massa específica real for elevada, o adsorvente sedimenta aumentando a área de contato com o fluido a ser adsorvido.

Segundo Renman e Renman (2012), as propriedades densidade, porosidade e área superficial específica são afetadas pelo método de aeração aplicado durante a produção do concreto aerado autoclavado, dependendo dos protocolos adotados de cada indústria de concreto.

A técnica de picnometria de adsorção de gás hélio permite a determinação do volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Dessa forma, também são conhecidos os volumes mínimos, máximos e médios dos adsorventes estudados, como observado na Tabela 19.

O aumento do volume médio observado para CC ($2,73 \text{ cm}^3$) em relação a CA ($2,25 \text{ cm}^3$) pode ser atribuído à ativação do concreto aerado autoclavado com cimento branco, uma vez que obteve-se valor de volume médio ($2,94 \text{ cm}^3$) mais elevado para o cimento branco.

Após a adsorção, os valores de volume médio para CC e CB diminuíram cerca de 6,95 e 38,43%, respectivamente, o que pode ser atribuído ao preenchimento dos sítios vazios pelas moléculas de fosfato na adsorção, impedindo que os espaços fossem ocupados pelo gás hélio durante a realização do ensaio.

Entretanto, foi verificado aumento no valor do volume médio de 8,16% após a adsorção para CA, o que pode ser justificado pela característica da amostra utilizada no ensaio antes da adsorção, que possivelmente apresentou poros fechados inacessíveis ao gás hélio durante a análise.

5.3.4 Determinação de pH e Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Na Tabela 20 são apresentados os resultados da análise de determinação de pH e pH_{pcz} para CA, CC e CB.

Tabela 10 - Resultados das análises de pH e pH_{pcz} para as amostras de CA, CC e CB

Parâmetro	N	CA	CC	CB
pH	3	7,5 (0,07)	10,1 (0,10)	12,5 (0,51)
pH_{pcz}	3	8,5 (0,10)	10,1 (0,29)	12,6 (0,35)

Fonte: Autoria própria (2023)

O valor de pH para CA foi próximo ao neutro (7,5), como também observado por Li *et al.* (2017) e Li *et al.* (2019) que obtiveram 7,0 e 7,13 a 7,21, respectivamente, para concreto aerado autoclavado em solução aquosa. Os valores verificados para CA foram inferiores aos observados por Liu *et al.* (2020) na faixa de 9,2 a 10,5 para pó de concreto em solução aquosa.

Em relação ao CC, o valor de pH foi maior (10,1), provavelmente, devido à ativação com o cimento branco, com pH de 12,5.

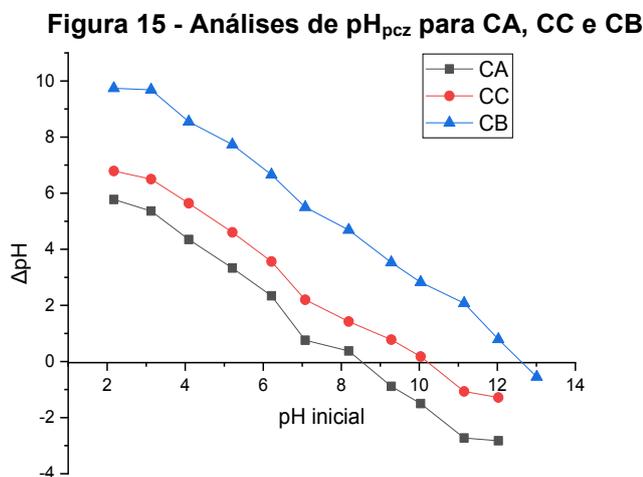
O aumento do pH está relacionado à composição do cimento branco predominantemente de CaO. Dessa forma, a liberação de íons Ca^{2+} em solução aquosa (hidrólise) pode estar relacionada ao aumento do pH (Liu *et al.*, 2020).

Adnan *et al.* (2018) concluíram que há influência do pH (9,3) e do teor de cálcio (11,60%) na adsorção de fósforo em agregados de concreto reciclado. Zuo *et al.* (2015) também afirmaram em seus estudos que a presença de cálcio e de alcalinidade tornam adsorventes bons removedores de fósforo. Esta característica também foi observada neste estudo, pois CA (9,91%), CC (59,52%) e CB (64,78%) apresentam elevados teores de óxido de cálcio em sua composição.

O pH interfere na adsorção quando determina a carga da superfície do adsorvente, influenciando nas interações eletrostáticas entre o adsorvente e adsorvato. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor para cada adsorvente, uma vez que as cargas superficiais do material dependem da sua composição (TOLEDO *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

O pH_{pcz} dos adsorventes CA (8,5), CC (10,1) e CB (12,6) foram obtidos pelo valor no qual o eixo X é interceptado, como observado na Figura 15. Segundo Dionisou *et al.* (2013) e Mitrogiannis *et al.* (2017) a diferença entre esses valores pode

estar relacionada à presença de hidróxidos de cálcio e silício ($\text{Ca}(\text{OH})_2$; SiOH) da mistura do cimento branco com água, aumentando assim o valor de pH_{pcz} .



Fonte: Autoria própria (2023)

A carga superficial influencia as interações entre adsorvente e adsorvato, desempenhando importante papel em seu comportamento eletrostático, conforme relatado por Lalley *et al.* (2016). Sonai *et al.* (2016) afirmaram que a superfície adsorvente possui cargas positivas quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto a adsorção de cátions é favorecida quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ devido às cargas negativas na superfície do material.

Os íons fosfatos encontram-se sob a forma de espécies iônicas negativas na maior parte da faixa de pH (Bialkowski, 2004), os quais são atraídos por materiais que apresentam cargas positivas. Dessa forma, materiais com cargas superficiais negativas podem dificultar a adsorção do fosfato.

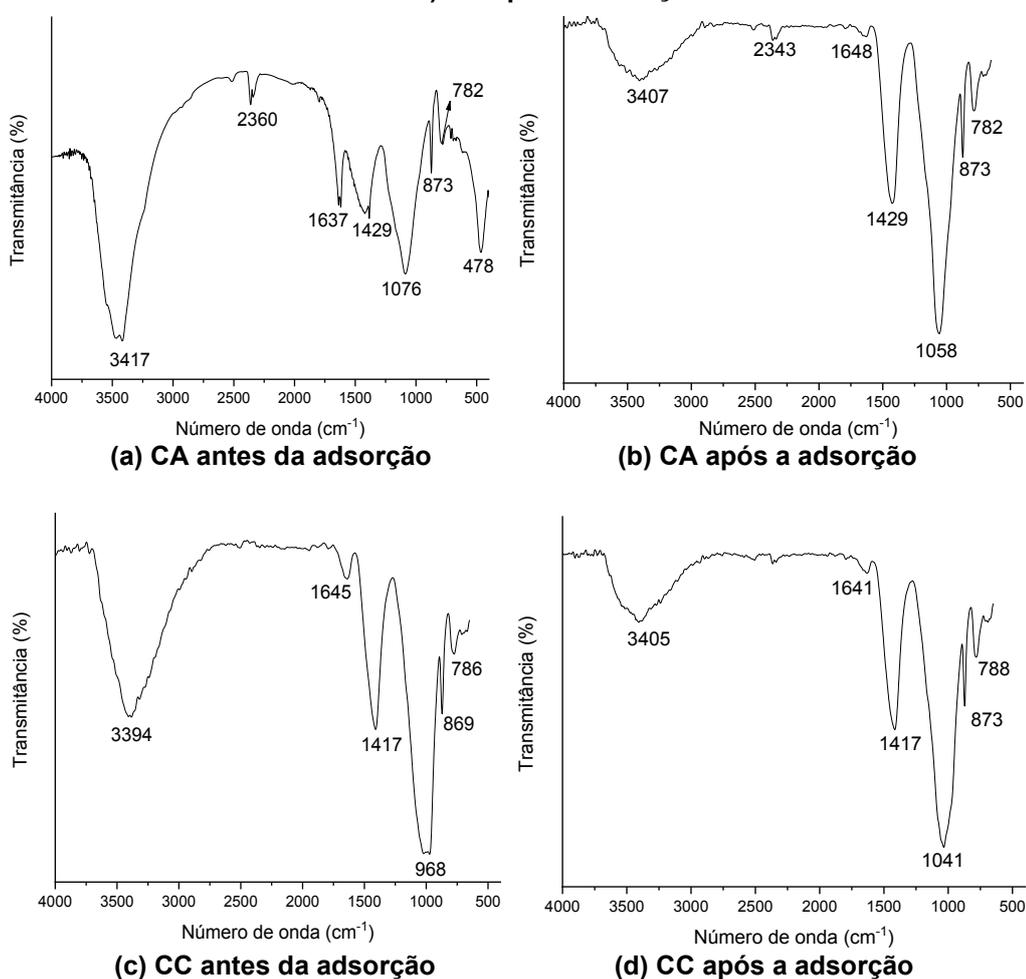
Cabral *et al.* (2021) observaram aumento do pH_{pcz} (de 4,0 para 9,3) para cerâmica vermelha pré-ativada com cal dolomita, devido à mudança dos grupos funcionais (carbonatos e hidroxilas) presentes na superfície do material adsorvente, como observado neste estudo.

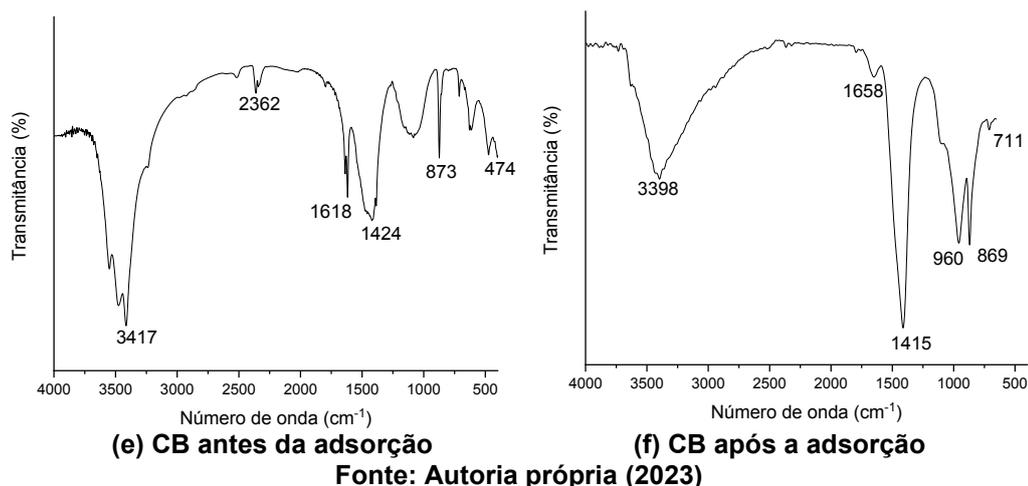
Alguns autores reportam valores similares aos obtidos neste estudo, como Al-Maliky *et al.* (2021) com pH_{pcz} 12,0 em partículas de concreto, justificada pela presença de íons OH^- ; Al-Maliky e Gzar (2020) com pH_{pcz} 11,5 para concreto; Adnan *et al.* (2018) com pH_{pcz} 10,60 para agregados de concreto reciclado; e Kundu e Gupta (2006) com pH_{pcz} 11,1 em amostras de cimento revestido com óxido de ferro.

5.3.5 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras de CA, CC e CB, antes e após a adsorção, e auxiliar a discussão sobre os mecanismos de adsorção. Os espectrogramas obtidos são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Espectrogramas das amostras de a) CA antes da adsorção; b) CA após a adsorção; c) CC antes da adsorção; d) CC após a adsorção; e) CB antes da adsorção e f) CB após a adsorção





Em todos os espectrogramas é possível observar bandas na faixa de 3200 a 3600 cm^{-1} que são atribuídas à presença de grupos hidroxilas livres associados aos estiramentos das ligações O – H e H – O – H, que correspondem às moléculas de água presentes nos materiais. Além disso, também podem estar presentes grupos hidroxila com ligações Ca – OH e Si – OH, que desempenham papel fundamental na troca iônica com fosfato, de acordo com Fang *et al.* (2018) e Liu *et al.* (2020).

Os picos presentes em todos os espectrogramas nas faixas de 1618 e 1658 cm^{-1} também indicam vibração de flexão H – O – H devido à presença de moléculas de água nos materiais adsorventes (YASEEN *et al.*, 2019).

As bandas próximas a 2350 cm^{-1} observadas no CA e CB sugerem a presença de dióxido de carbono gasoso (CO_2) que pode ter sido adsorvido por fisiossorção nos materiais durante o ensaio (JUSTINO-REINOSO *et al.*, 2019).

Quanto às bandas verificadas nos espectrogramas antes da adsorção em 1429 cm^{-1} para CA, 1417 cm^{-1} para CC e 1424 cm^{-1} para CB, são caracterizadas como estiramento assimétrico e deformação angular C – O associadas à fase mineral calcita (CaCO_3) (YASEEN *et al.*, 2019). Fang *et al.* (2018) relataram que essas bandas apontam o grande potencial dos materiais em liberar Ca^{2+} e OH^- para formar precipitados com fosfato em solução.

Foram observados picos nas bandas antes da adsorção em 873 cm^{-1} para CA, 869 cm^{-1} para CC e 873 cm^{-1} para CB que persistiram após a adsorção, e indicam a presença de carbonatos de cálcio nos adsorventes, segundo Hartmann *et al.* (2012), Fang *et al.* (2018) e Kiefer *et al.* (2018).

Carbonatos de cálcio também foram observados por Castellar *et al.* (2019) em amostras de concreto aerado autoclavado (picos 1430 cm^{-1} , 874 cm^{-1} e 713 cm^{-1}) e Stoyanov *et al.* (2020) em cimento branco (picos 1473 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 727 cm^{-1}).

As bandas verificadas na faixa de $800\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ e $400\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações Si – O. De acordo com Fang *et al.* (2018), Yaseen *et al.* (2019) e Liu *et al.* (2020), essas ligações são correspondentes à fase mineral do quartzo (SiO_2) presente no cimento durante o processo de fabricação.

Além disso, os picos próximos a banda de 1100 cm^{-1} após a adsorção, correspondem à vibração de fosfato (PO_4^{3-}) (Li *et al.*, 2019). Neste trabalho, estas bandas podem ser observadas com maior amplitude de transmitância após a adsorção em 1058 cm^{-1} para CA, 1041 cm^{-1} para CC e 960 cm^{-1} para CB, indicando a presença do fosfato adsorvido nestes materiais.

Após a adsorção, foi verificado enfraquecimento das bandas em 3417 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} para CA, 3394 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} para CC e 3417 cm^{-1} e 1618 cm^{-1} para CB, sugerindo que os sítios ativos das hidroxilas foram reduzidos e substituídos por grupos fosfato. Este comportamento também foi observado após adsorção de fosfato por Zha *et al.* (2018) em grânulos de cimento de aluminato desidratados termicamente e por Liu *et al.* (2020) com pó de concreto residual.

As bandas 478 cm^{-1} em CA e 474 cm^{-1} em CC, presentes nos espectrogramas antes da adsorção, correspondem às vibrações características do aluminato de cálcio (C – A – H) e alumino silicatos hidratados (A – S – H), de acordo com Bardini (2019).

Na Tabela 21 são apresentados os principais grupos funcionais observados nos espectrogramas de CA, CC e CB e suas respectivas bandas da região do infravermelho, de acordo com autores citados na literatura.

Tabela 11 - Grupos funcionais e suas bandas de adsorção no infravermelho

Picos (cm^{-1})	Grupo	Referência
3200 - 3700	O – H; Ca – OH; Si – OH	Fang <i>et al.</i> (2019); Liu <i>et al.</i> (2020)
Próximo a 2350	CO_2	Justo- Reinoso <i>et al.</i> (2019)
1618-1658	H – O – H	Yaseen <i>et al.</i> (2019)
1000 a 1100	PO_4^{3-}	Li <i>et al.</i> (2019)
711-869; 1417-1473	C – O	Castellar <i>et al.</i> (2019); Yaseen <i>et al.</i> (2019); Stoyanov <i>et al.</i> (2020)
800-1200; 400-500	Si – O	Yaseen <i>et al.</i> (2019); Liu <i>et al.</i> (2020)
457-525	C – A – H; A – S – H	Bardini (2019)

Fonte: Autoria própria (2023)

Foram identificadas vibrações de ligações atômicas e moleculares características de fases inorgânicas do concreto e do cimento, como hidróxido de cálcio, hidróxido de silício, carbonatos de cálcio e dióxido de silício. Além disso, íons de fosfato também foram possivelmente identificadas após a adsorção.

5.3.6 Grupos funcionais pelo Método de Boehm

Na Tabela 22 podem ser observados os resultados da identificação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes CA, CC e CB pelo método de Boehm.

Tabela 12 - Resultados da análise de grupos funcionais para amostras de CA, CC e CB

Amostra	Grupos ácidos (mmol g ⁻¹)			Total	Grupos básicos (mmol g ⁻¹)
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos		
CA	0,91 (0,43)	0,89 (0,10)	0,20 (0,06)	2,00	1,72 (0,004)
CC	0	0	0	0	2,45 (0,025)
CB	0	0,22 (0,02)	0,41 (0,04)	0,62	3,01 (0,001)

Fonte: Autoria própria (2023)

O método de titulação de Boehm consiste em identificar o conteúdo de grupos funcionais relacionados ao oxigênio na superfície, que são classificados como ácidos, básicos ou neutros (JUSTO-REINOSO, 2019).

Foi verificada maior presença de grupos ácidos (2,00 mmol g⁻¹) para CA, quando comparado aos grupos básicos (1,72 mmol g⁻¹). Neste caso, os ácidos carboxílicos predominaram na superfície do adsorvente (0,91 mmol g⁻¹), seguido dos ácidos lactônicos (0,89 mmol g⁻¹) e fenólicos (0,20 mmol g⁻¹).

Por outro lado, para CC não foram observados grupos ácidos, apenas grupos básicos (2,45 mmol g⁻¹) em sua superfície, provavelmente, devido à ativação química com CB que possui elevado pH (12,50) e pH_{pcz} (12,6), neutralizando os grupos ácidos.

O CB também apresentou predominância de grupos básicos (3,01 mmol g⁻¹) em sua superfície, quando comparado aos grupos ácidos (0,62 mmol g⁻¹). Não foram identificados ácidos carboxílicos na superfície de CB, apenas ácidos fenólicos (0,41 mmol g⁻¹) e lactônicos (0,22 mmol g⁻¹).

Justo-Reinoso *et al.* (2019) obtiveram resultados semelhantes em amostras de cimento *Portland* quando comparados aos valores obtidos neste estudo com CB. Os autores não identificaram ácidos carboxílicos, apenas ácidos lactônicos

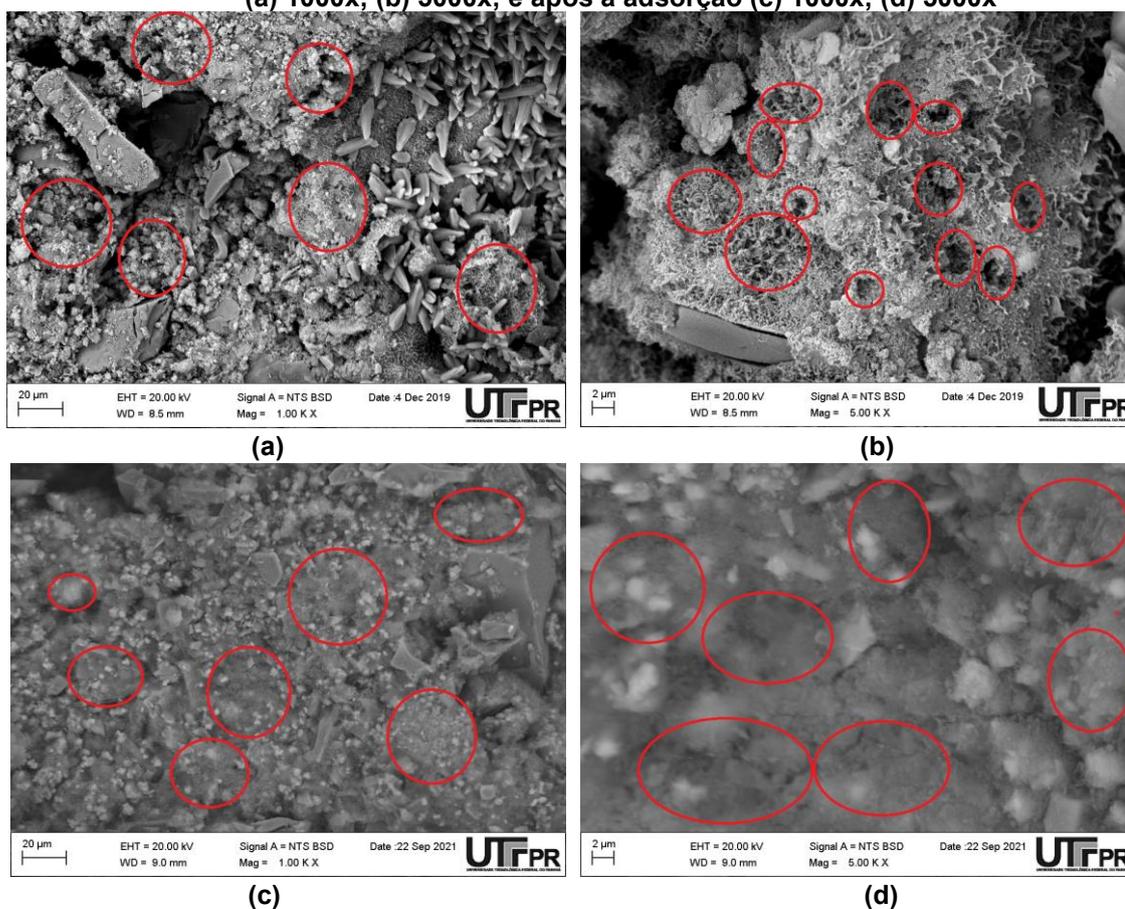
(0,041 mmol g⁻¹) e fenólicos (0,10 mmol g⁻¹) e associaram estes resultados ao pH (8,75) e ao pH_{pCz} (9,80) do material.

Poucos estudos tem sido reportados na literatura sobre esta análise para caracterização de resíduos de construção civil, sendo a maioria dos estudos ao biocarvão e carvão ativado.

5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (EDS)

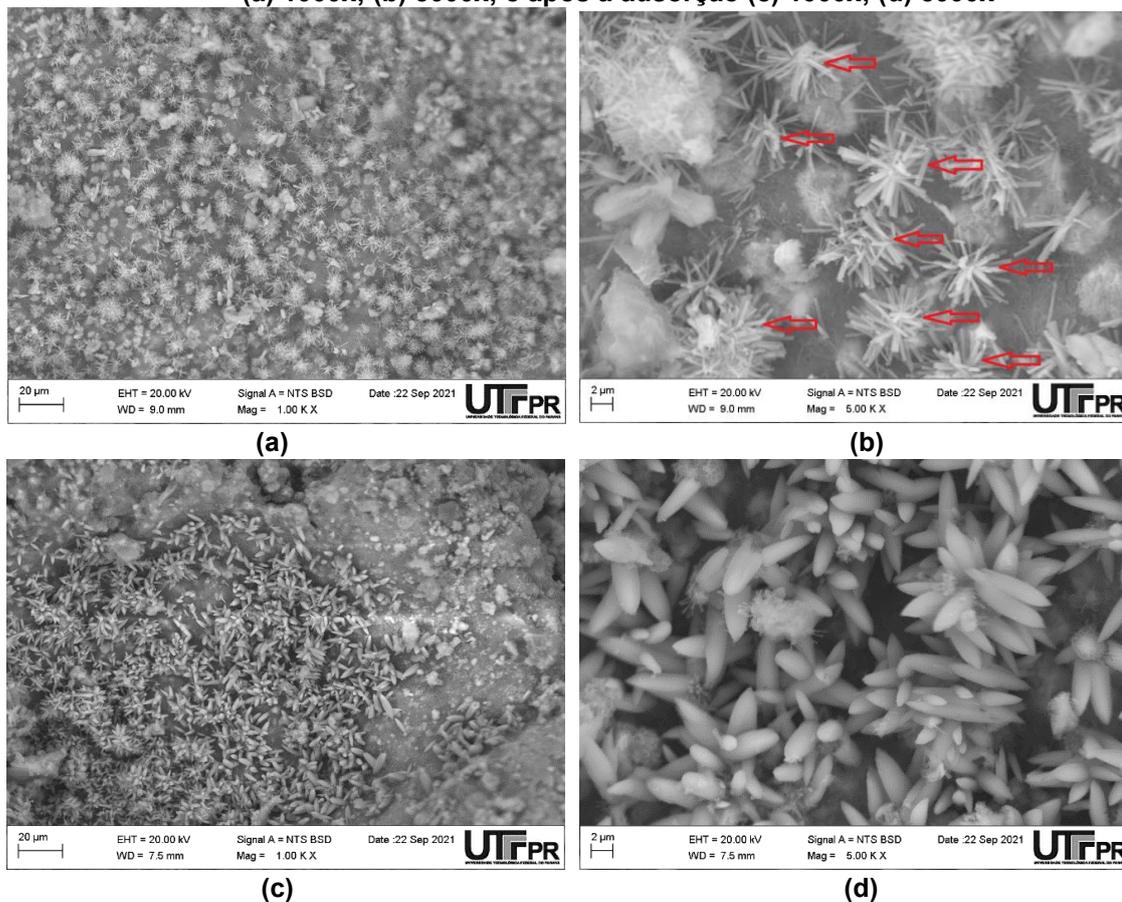
Nas Figuras 17 a 19 são apresentadas as fotomicrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) para CA, CC e CB antes e após a adsorção nas ampliações de 1.000x e 5.000x.

Figura 17 - Fotomicrografias obtidas por MEV para amostras de CA antes da adsorção (a) 1000x; (b) 5000x; e após a adsorção (c) 1000x; (d) 5000x



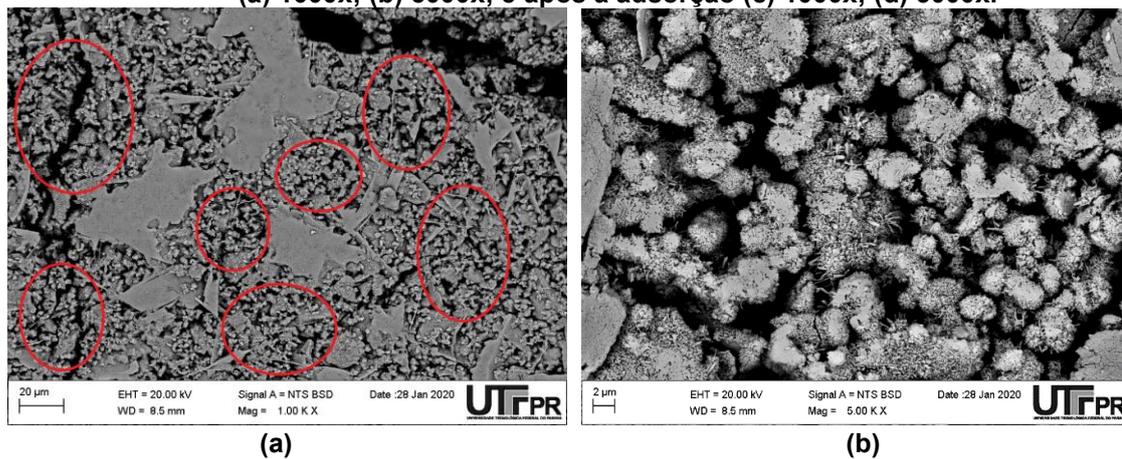
Fonte: Autoria própria (2023)

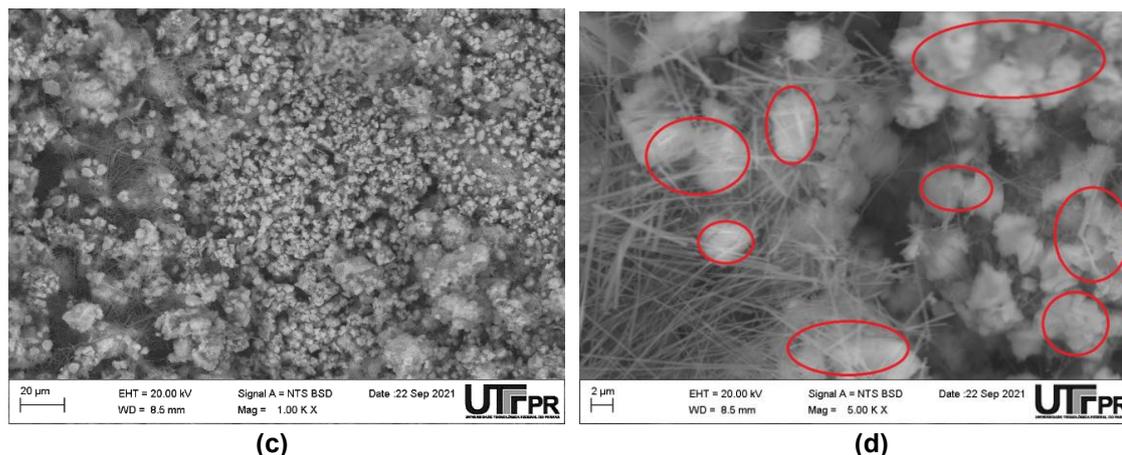
Figura 18 - Fotomicrografias obtidas por MEV para amostras de CC antes da adsorção (a) 1000x; (b) 5000x; e após a adsorção (c) 1000x; (d) 5000x



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 19 - Fotomicrografias obtidas por MEV para amostras de CB antes da adsorção (a) 1000x; (b) 5000x; e após a adsorção (c) 1000x; (d) 5000x.





Fonte: Autoria própria (2023)

Nas fotomicrografias do CA antes da adsorção (Fig. 17a e 17b) é possível verificar estrutura rugosa e porosa com presença de irregularidades, o que pode favorecer o acúmulo do fosfato na superfície deste adsorvente. Após a adsorção (Fig. 17c e 17d), o CA apresentou superfície lisa com leve rugosidade e aspecto de compactação, provavelmente pelo preenchimento dos poros com o fosfato adsorvido, o que também foi observado por Li *et al.* (2016), Li *et al.* (2019) e Liu *et al.* (2020) na adsorção do fosfato em resíduos de concreto.

Com relação ao CC (Fig. 18a), foi observada maior irregularidade com fases cristalinas na forma de agulha em sua superfície. A estrutura cristalina está provavelmente relacionada ao processo de hidratação (etringita, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O})$) durante a ativação do concreto aerado autoclavado com cimento branco.

Navrátilová e Rovnaníková (2016) observaram formação de cristais de cálcio em pó de tijolo tratado com cálcio e um aumento das regiões porosas no material. Os cristais de etringita, conhecidos como cristais de anidrido, são formados pela precipitação de alumínio, enxofre e íons de cálcio (GEMELLI *et al.*, 2004; STUTZMAN, 2000).

Após a adsorção em CC foi observado um aumento na quantidade de fases cristalinas em forma de agulha na sua superfície, possivelmente, devido a precipitação de fosfato, o que também foi observado por Yang *et al.* (2017). A presença de fosfato na superfície de CC foi detectada na análise de EDS.

Nas fotomicrografias do CB antes da adsorção (Figuras 19a e 19b) é notada estrutura porosa e irregular com presença de fases cristalinas. Entretanto, após a

adsorção (Fig. 19c e 19d), CB apresentou superfície lisa com pouca rugosidade em sua superfície que pode caracterizar o preenchimento de poros com fosfato.

Li *et al.* (2016) justificaram o aumento da irregularidade da superfície de concreto aerado autoclavado após a adsorção do fosfato pela precipitação cristalina de fosfato de cálcio após a adsorção do fosfato.

Edet e Ifelebuegu (2020) atribuíram a presença de cristais na superfície irregular e porosa de resíduos de tijolo após a adsorção do fosfato à presença de fosfato cristalizado na superfície do adsorvente.

Wu *et al.* (2021) observaram microporos, fissuras e pequenas cavidades na superfície de agregados de concreto, e após a adsorção de fosfato, os autores observaram substâncias cristalinas na superfície do material e justificaram como sendo a dissolução de cálcio e precipitação de fosfato de cálcio.

A análise qualitativa de EDS também foi realizada para identificar a presença de elementos químicos aderidos à superfície das amostras de CA, CC e CB, como apresentado na Tabela 23.

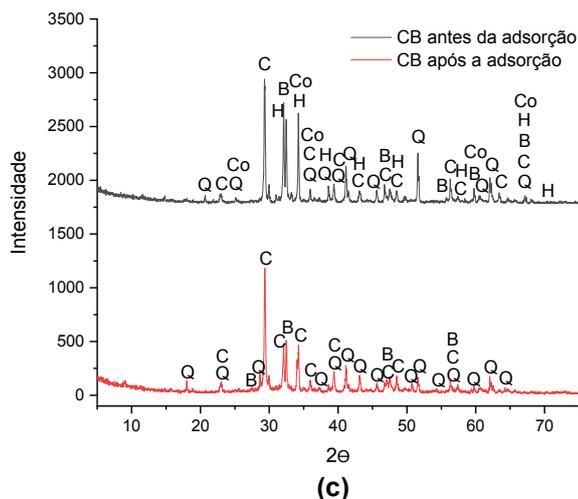
Tabela 13 - Resultados da análise elementar (%) com espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) nas amostras de CA, CC e CB antes e após a adsorção

Elemento	CA		CC		CB	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
O	47,11	62,52	40,76	60,25	42,28	32,33
Ca	40,61	6,99	46,70	20,60	47,26	36,90
C	8,69	13,01	6,65	12,98	5,86	15,65
Si	2,90	22,93	3,14	3,48	2,31	8,40
Mg	0,41	0,39	0,45	0,23	0,15	-
Al	0,28	0,40	0,94	0,22	0,96	0,94
S	-	0,46	1,30	1,10	1,19	5,45
Fe	-	0,28	0,33	0,17	0,33	0,34
P	-	-	-	0,95	-	-

Fonte: A autoria própria (2023)

Teores significativos de oxigênio, cálcio, carbono e silício foram detectados nos adsorventes antes e após a adsorção, corroborando com os resultados obtidos na análise da FTIR. É possível notar que estes são os principais constituintes do concreto e do cimento branco, uma vez que são frequentemente encontrados nas matérias-primas para fabricação destes materiais.

Resultados similares foram observados por Yang *et al.* (2017) que obtiveram 42,06% de oxigênio, 37,90% de carbono, 13,47% de cálcio, 3,11% de silício, 1,31% de alumínio, 0,42% de enxofre e outros (1,72%) em amostras de cimento branco.

(c)
Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 24 são exibidos a legenda, códigos e fórmula química de cada mineral observado na superfície dos adsorventes.

Tabela 14 - Fases identificadas nos ensaios de DRX das amostras de CA, CC e CB

Legenda	Código	Fórmula química	Mineral
Q	46-1045	SiO ₂	Quartzo
C	05-0586	CaCO ₃	Calcita
B	73-1667	Cu ₅ FeS ₄	Bornita
H	24-0072	Fe ₂ O ₃	Hematita
Co	10-0173	Al ₂ O ₃	Corundum

Fonte: Autoria própria (2023)

Os difratogramas de raios X mostram fases cristalinas de quartzo (SiO₂), calcita (CaCO₃) e bornita (Cu₅Fe₂S₄) em CA e CC. No adsorvente CB foram observados ainda hematita (Fe₂O₃) e corundum (Al₂O₃). Os resultados indicaram a presença de componentes que podem conter cálcio, ferro e alumínio, como demonstrado nas análises de EDS.

Para CA (Figura 20a), foi observado um pico intenso de quartzo em $2\theta = 26^\circ$ antes e após a adsorção, e picos de menor intensidade de bornita após a adsorção do fosfato.

Para CC (Figura 20b), foi notado um pico intenso de quartzo em $2\theta = 26^\circ$ antes e após a adsorção, e poucas variações entre os difratogramas antes e após a adsorção.

Para CB (Figura 20c), foi observado um pico intenso de calcita em $2\theta = 29^\circ$ antes e após a adsorção. Segundo Yoo et al. (2018) a calcita é formada através da carbonatação de óxidos de cálcio com CO₂ atmosférico.

Além disso, antes da adsorção de fosfato no CB, foram observados diversos picos de corundum e hematita que desaparecem após a adsorção, o que pode ser explicado pela destruição parcial da estrutura dos minerais (LI *et al.*, 2019).

Como observado nos difratogramas (Figuras 20a, 20b e 20c), não foi detectado qualquer composto de fosfato de cálcio (como fosfato tricálcico e hidrogenofosfato de cálcio) normalmente formado em condições alcalinas após a adsorção de fosfato. Isto pode ser justificado pela fase solúvel mais alta destes compostos (KIM *et al.*, 2006) ou pela formação de precipitados insolúveis amorfos que não são detectados por DRX (LI *et al.*, 2019).

Yang *et al.* (2017) observaram presença de picos de calcita, óxidos de cálcio e hidróxidos de cálcio na análise de DRX do cimento branco.

Li *et al.* (2016), Liu *et al.* (2020) e Li *et al.* (2019) também verificaram presença de SiO₂ e CaCO₃ como as principais fases cristalinas em resíduos de concreto, corroborando assim os resultados deste estudo.

5.3.9 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 25 são apresentadas as quantidades dos compostos presentes nas amostras de CA, CC e CB antes e após a adsorção determinadas no ensaio de FRX.

Tabela 15 - Resultados da composição química (%) obtida por meio da análise de fluorescência de raios – X antes e após a adsorção para amostras de CA, CC e CB

Composto	CA		CC		CB	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
SiO ₂	58,88	62,28	24,04	25,34	26,34	51,23
SO ₃	13,76	11,36	5,67	6,32	2,16	7,12
CaO	9,91	9,01	59,52	58,97	64,78	34,04
Fe ₂ O ₃	6,76	4,06	0,17	0,26	0,28	0,06
Al ₂ O ₃	5,87	9,52	9,62	6,70	3,57	6,13
MgO	2,94	-	-	-	1,50	-
K ₂ O	1,87	1,35	1,07	2,37	-	1,60
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,04

**Nota: - não detectado.
Fonte: Autoria própria (2023)**

SiO₂ (58,88%, 24,03% e 26,34%), CaO (9,91%, 59,52%, 64,78%), Fe₂O₃ (6,76%, 0,17% e 0,28%), Al₂O₃ (5,87%, 9,62% e 6,13%) e SO₃ (13,76%, 5,76% e 2,16%) foram detectados como os principais compostos químicos nas amostras do

CA, CC e CB, representando mais de 80% da composição destes materiais antes da adsorção (Tabela 25).

Em relação ao CC, o aumento de óxido de cálcio foi verificado provavelmente devido à ativação química com cimento branco, corroborando a análise de EDS. Os elementos químicos nas amostras do CC favorecem a adsorção e precipitação do fosfato com cátions cálcio (Ca^{2+}), bem como a formação de agregados de silicatos Ca – P (RENMAN e RENMAN, 2012; JUNG *et al.*, 2015a; LI *et al.*, 2016).

Após a ativação com cimento branco, o CC apresentou 6x mais CaO (de 9,91% a 59,52%) uma vez que o cálcio faz parte da composição do cimento branco, como também observado por Cabral *et al.* (2021) em resíduo cerâmico vermelho pré-ativado com cal dolomita.

O óxido de cálcio (CaO) indica a presença de materiais (carbonatos) como calcita, dolomita ou gipsita. A presença do dióxido de silício (SiO_2) está relacionada à sílica livre como quartzo e silicatos (feldspatos e micas). O óxido de alumínio (Al_2O_3) tem relação com a caulinita, ilitas, esmectitas e feldspatos e o óxido de ferro (Fe_2O_3) pode estar presente na forma de hematita, pirita e goethita (MACIOSKI, 2017).

Os adsorventes CA, CC e CB foram utilizados neste estudo para remoção de fosfato, pois contêm quantidades significativas de óxidos de cálcio, silício, alumínio, ferro e magnésio que favorecem as trocas iônicas com fosfato.

Porcentagens semelhantes de SiO_2 , CaO, Fe_2O_3 e Al_2O_3 foram detectadas em concreto aerado autoclavado por Castellar *et al.* (2019) com 47,46%, 26,53%, 1,18% e 3,28%, respectivamente; Renman e Renman (2012) com 51,4%, 26,3%, 1,1% e 1,95%, respectivamente; e Bao *et al.* (2016) de 44,88%, 24,98%, 4,16% e 16,06%, respectivamente.

Após a adsorção de fosfato, foram identificados SiO_2 (62,28%, 25,34% e 51,23%), CaO (9,01%, 58,97% e 34,04%), Al_2O_3 (9,52%, 6,70% e 6,13%), SO_3 (11,36%, 6,32% e 7,12%) e Fe_2O_3 (4,06%, 0,26% e 0,06%) nas amostras do CA, CC e CB, respectivamente. Entretanto, apenas em CB foi detectado P_2O_5 , que pode indicar a presença do fosfato adsorvido (Tabela 25).

Quando comparada a composição dos materiais antes e após a adsorção, de modo geral, pode ser constatada a redução da quantidade do CaO e aumento da quantidade do SiO_2 . Estas diferenças observadas podem estar relacionadas às quebras de ligações e/ou formações de ligações químicas entre adsorvato e adsorventes.

5.3.10 Análise termogravimétrica

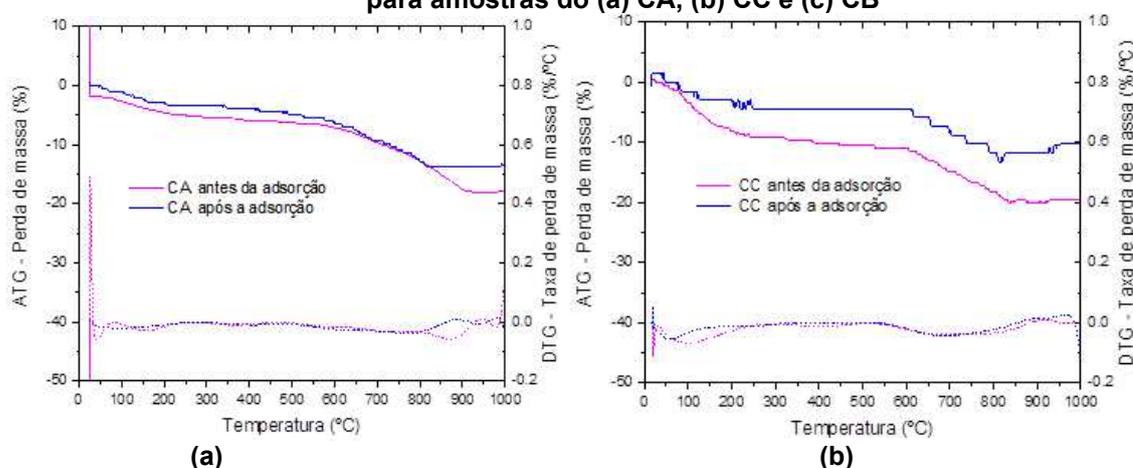
A análise termogravimétrica dos adsorventes foi realizada para verificar o perfil de degradação do CA, CC e CB em função da variação da temperatura. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 26 e na Figura 21.

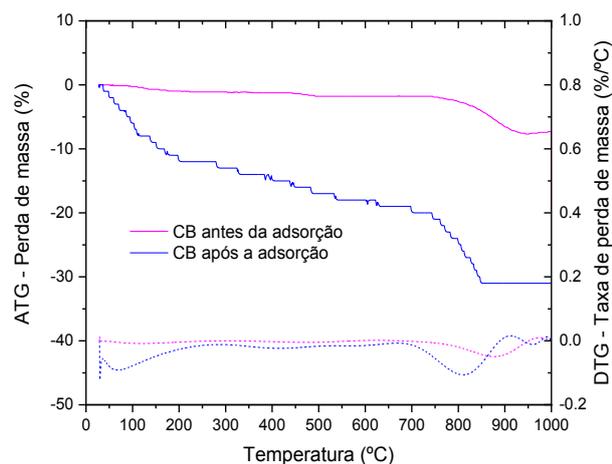
Tabela 16 - Resultados da análise termogravimétrica das amostras de CA, CC e CB antes e após a adsorção.

Adsorvente		Temperatura (°C)	Pontos críticos (°C) – limites considerados	Perda de massa (%)
CA	Antes adsorção	153	82 – 268	2,88
		363	268 – 465	0,96
	Perda de massa total: 3,84%			
	Após adsorção	105	30 – 294	3,31
420		294 – 488	1,35	
Perda de massa total: 4,66%				
CC	Antes adsorção	95	30 – 294	9,09
		399	294 – 511	1,44
	Perda de massa total: 10,53%			
	Após adsorção	71	39 – 204	4,41
219		204 – 377	1,47	
Perda de massa total: 5,88%				
CB	Antes adsorção	119	42 – 302	1,10
		472	302 – 625	0,69
	877	625 – 974	5,64	
	Perda de massa total: 7,43%			
Após adsorção	63	28 – 288	12,99	
	415	288 – 539	4,96	
808	666 – 912	12,00		
Perda de massa total: 29,95%				

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 21 - Termogramas da análise termogravimétrica (ATG) antes e após a adsorção para amostras do (a) CA, (b) CC e (c) CB





(c)

Nota: (—) ATG; (···) DTG.
 Fonte: A autoria própria (2023)

As curvas dos termogramas (Figura 21) indicam que as amostras têm comportamento semelhante de mudança e estágios de decomposição. Nas amostras analisadas antes do processo de adsorção, as perdas totais de massa foram de aproximadamente 3,84% para CA (Figura 21a), 10,53% para CC (Figura 21b) e 7,43% para CB (Figura 21c) na faixa de temperatura de 20 °C a 1000 °C. Após a adsorção, as perdas totais de massa foram de aproximadamente 4,66%, 5,88% e 29,95% para os adsorventes na mesma faixa de temperatura.

Na faixa de temperatura de 25 °C a 105 °C ocorre a primeira perda de massa que corresponde à água livre presente na amostra. A segunda perda de massa é representada pela desidratação na faixa de 105 a 400 °C. A terceira perda de massa é observada na faixa de temperatura de 400 a 600 °C e corresponde à desidroxilação da portlandita, e a quarta perda de massa na faixa de 600 °C a 900 °C ocorre pela decomposição de carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio (DEBOUCHA *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020).

Liu *et al.* (2020) relataram perda de massa de 7,8% para resíduos de concreto em pó durante três estágios distintos, sendo o primeiro estágio por evaporação da água na temperatura entre 80 e 145 °C, o segundo e terceiro estágios (145 a 900 °C) por decomposição de portlandita e carbonato de cálcio.

Stoyanov *et al.* (2020) obtiveram perda de massa total de 5,19% em suas análises termogravimétricas com cimento branco. No primeiro estágio (40 a 200 °C), os autores verificaram perda de massa 0,69% devido à desidratação. No segundo e terceiro estágios (420 a 700 °C), os autores observaram perda de massa de 0,40% devido à desidroxilação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de C – S – H. No quarto estágio (700 a 830 °C),

os autores verificaram maior perda de massa (3,68%) devido à decomposição de carbonatos.

Zha *et al.* (2018) atribuíram a perda de massa de grânulos de cimento de aluminato desidratados termicamente de 6,5% à evaporação da água e ao colapso da estrutura a 900 °C com diminuição da porosidade.

Trník *et al.* (2016) relacionaram a perda de massa de 12% de cimento Portland com a liberação física de água e decomposição da portlandita entre 25 e 1000 °C na análise termogravimétrica.

Ainda, Sutcu (2015) e Herek *et al.* (2012) observaram perda de massa de 7,0% e 7,4% em tijolos à base de argila, ou seja, valores similares de perdas de massa obtidas neste estudo.

Com os resultados obtidos nesta análise, foi possível verificar que CC e CB obtiveram os maiores percentuais de perdas de massa, que pode estar relacionada à presença de portlandita, carbonatos de cálcio e água (como verificado nas análises de FRX), uma vez que materiais com esta composição apresentam maior propensão de perda de água e decomposição durante o processo de aquecimento (LIU *et al.*, 2020).

5.3.11 Análise textural por adsorção/dessorção de N₂

Por meio da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método de BET, foi possível determinar área específica, volume total de poros e microporos e diâmetro médio das amostras do CA, CC e CB, como observado na Tabela 27.

Tabela 17 - Resultados da análise textural das amostras de CA, CC e CB

Propriedade	Adsorventes		
	CA	CC	CB
A _{BET} (m ² g ⁻¹)	39,56	41,32	1,59
V _{TOTAL} (cm ³ g ⁻¹)	0,12	0,21	0,009
V _{αTOTAL} (cm ³ g ⁻¹)	0,008	0,006	0,0002
D _P (nm)	12,15	19,97	22,19

Nota: A_{BET} – Área específica BET; V_{TOTAL} – Volume total dos poros; V_{αTOTAL} – Volume total de microporos; D_P – Diâmetro médio dos poros.

Fonte: Autoria própria (2023)

Para as amostras do CA foi verificada A_{BET} de 39,56 m² g⁻¹, menor que o valor obtido para CC de 41,32 m² g⁻¹, indicando que a ativação com cimento branco influenciou no aumento da área específica BET.

Os valores foram similares ao reportado por Deng & Wheatley (2018) de $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para concreto triturado reciclado, e maiores que o valor obtido por Castellar *et al.* (2019) de $12,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para concreto aerado autoclavado triturado. De acordo com Jung *et al.* (2015a), maiores valores de área específica são cruciais para melhorar a capacidade de adsorção de fosfato.

Por outro lado, para a amostra do CB foi verificada A_{BET} de $1,59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, similar aos valores obtidos por Carbone (2012) de $1,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e Martínez-Ramírez e Frías (2009) de $1,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para cimento branco.

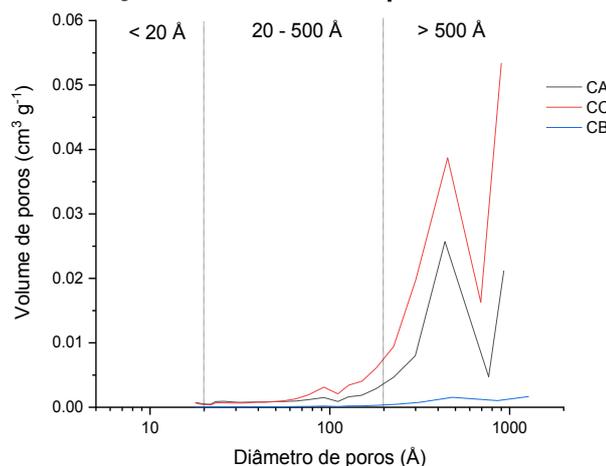
O volume total de poros observado nos adsorventes foi de 0,12, 0,21 e $0,009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nas amostras do CA, CC e CB, respectivamente. A ativação com cimento branco pode ter favorecido a abertura dos poros no material adsorvente, com aumento do volume total em 1,75 vezes do CA para CC.

Zha *et al.* (2018) obtiveram volume total de poros de $0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para grânulos de cimento de aluminato hidratado, diferentemente de Santos (2017) que verificou volume de poros de $0,024 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ em pastas de cimento contendo epóxi; e Dos Reis *et al.* (2020) de $0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ em resíduos de construção e demolição.

Os valores do volume total de microporos obtidos para as amostras foram de 0,008, 0,006 e $0,0002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para CA, CC e CB, respectivamente. De acordo com Silva *et al.* (2016), o valor de microporos pode aumentar com a gaseificação do CO_2 durante esta análise. A remoção de átomos de carbono presentes nas partículas pode promover abertura de poros fechados, aumentando o volume de microporos, o que pode ter ocorrido neste estudo.

O diâmetro dos poros para CA, CC e CB de 12,15, 19,97 e 22,19 nm indica classificação como mesoporosos ($< 50 \text{ nm}$ e $> 2 \text{ nm}$) conforme Sing (1985). Valor de diâmetro de poros similar foi obtido por Dos Reis *et al.* (2020) de 15,93 nm em resíduos de construção e demolição.

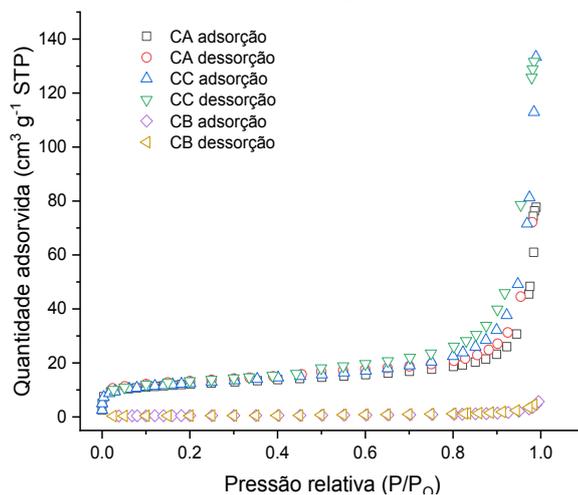
A distribuição do volume e tamanho dos poros nos adsorventes CA, CC e CB são apresentados na Figura 22, conforme proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (GREGG *et al.*, 1962).

Figura 22 - Variações do diâmetro de poros das amostras CA, CC e CB

Fonte: Autoria própria (2023)

A distribuição do volume de poros é predominante, principalmente nas faixas de 20 a 500 Å e acima de 500 Å para CA, CC e CB, o que indica classificação dos adsorventes como meso e macroporosos, corroborando com os resultados da Tabela 27.

Na Figura 23 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos adsorventes antes e após a adsorção do fosfato.

Figura 23 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos adsorventes CA, CC e CB

Fonte: Autoria própria (2023)

É possível notar que as isotermas de adsorção e dessorção dos adsorventes CA, CC e CB são do tipo IV com histerese do tipo H3, conforme Book (2014) e Thommes *et al.* (2015) antes e após a adsorção.

Conforme Jin *et al.* (2016) as isotermas do tipo IV ocorrem em adsorventes mesoporosos e não apresentam restrição quanto à ocorrência em monocamada ou multicamada, corroborando com os resultados apresentados anteriormente.

A histerese de tipo H3 identificada na Figura 23 indica a ocorrência de agregados não rígidos nos mesoporos, a existência de poros com formato de fendas e a condensação capilar nos poros de menor diâmetro (SILVA *et al.*, 2016; WEISHAUPTOVÁ *et al.*, 2017).

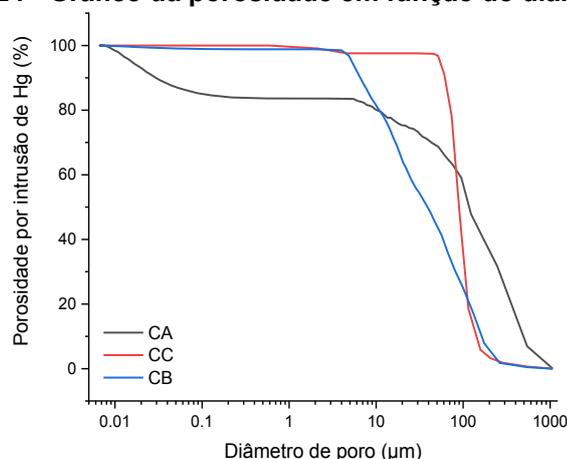
A inflexão observada no início da curva (Figura 23) é caracterizada como ponto “B” e indica que a superfície da monocamada está em processo de saturação e a adsorção em multicamada está prestes a iniciar (THOMMES *et al.*, 2015).

Dos Reis *et al.* (2020) observaram isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do tipo III em resíduos de construção e demolição, o que significa que não há formação de monocamada identificável de acordo com Book (2014). Essa isoterma sugere que as interações relativamente fracas entre adsorvente e adsorvato, e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície sólida do adsorvente (DOS REIS *et al.*, 2020).

5.3.12 Porosimetria de mercúrio

Na Figura 24 são apresentados os resultados obtidos pela análise de porosimetria por intrusão de mercúrio nos materiais adsorventes.

Figura 24 - Gráfico da porosidade em função do diâmetro dos poros



Autoria própria (2023)

É possível observar a variação do diâmetro de poros na faixa de 0,007 a 544 μm . Os resultados das análises demonstram o aumento da porosidade à medida que o tamanho de poros diminui. A partir disso, é possível afirmar que os materiais utilizados neste estudo são porosos, pois a porosidade total obtida é próxima a 100%.

Considerando porosidade próxima a 80%, foi verificada distribuição do diâmetro de poros variando de 0,01 a 10 μm nas amostras do CA. Por outro lado, nas amostras do CC foi observado aumento da porosidade (próxima a 100%) na faixa de 0,01 a 70 μm . Logo, a ativação do concreto aerado autoclavado com cimento branco pode ter influenciado no aumento da porosidade e do diâmetro dos poros nas amostras do CC.

Em contrapartida, nas amostras do CB foi observada maior porosidade na faixa de 0,01 a 5 μm (porosidade próxima a 100%) e entre 0,01 a 10 μm (porosidade próxima a 80%).

Conforme a classificação de Book (2014), a distribuição do diâmetro de poros dos adsorventes CA, CC e CB está entre 0,002 e 0,05 μm , apresentando características mesoporosas. Macroporos ($> 0,05 \mu\text{m}$) também estão presentes, porém em menor proporção para CA quando comparado a CC e CB. Não foram detectados microporos ($< 0,002 \mu\text{m}$) nos adsorventes estudados.

De acordo com Dos Reis *et al.* (2019) maiores valores de porosidade favorecem rápida interdifusão dos íons fosfato através dos poros devido ao aumento da superfície de contato das partículas.

Cabral *et al.* (2021) observaram aumento da porosidade à medida que o tamanho de poros da cerâmica vermelha diminuía e presença de mesoporos e macroporos nos materiais.

5.4 Processos de adsorção

5.4.1 Análise estatística para obtenção das condições ótimas

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos e as condições otimizadas da análise estatística do delineamento experimental (DCCR) elaborado para CA, CC e CB.

5.4.1.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

O delineamento experimental e a variável resposta (eficiência média de remoção de fosfato) obtidos para CA são apresentados na Tabela 28.

Tabela 18 - Delineamento experimental e variável resposta para CA

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Descodificadas			Variável resposta
	pH	G (mm)	M (g)	pH	G (mm)	M (g)	Eficiência de remoção (%) CA
1	-	-	-	4,2	2,6	1,8	70,52 (0,54)*
2	+	-	-	7,8	2,6	1,8	80,80 (2,03)
3	-	+	-	4,2	10,2	1,8	60,00 (2,90)
4	+	+	-	7,8	10,2	1,8	53,18 (3,15)
5	-	-	+	4,2	2,6	4,2	99,02 (0,05)
6	+	-	+	7,8	2,6	4,2	99,01 (0,16)
7	-	+	+	4,2	10,2	4,2	98,02 (0,19)
8	+	+	+	7,8	10,2	4,2	98,03 (0,41)
9	0	0	-1,681	6	6,4	1,0	50,90 (0,14)
10	0	0	1,681	6	6,4	5,0	99,01 (1,54)
11	0	-1,681	0	6	0,5	3,0	98,02 (0,03)
12	0	1,681	0	6	12,7	3,0	47,32 (0,04)
13	-1,681	0	0	3	6,4	3,0	98,08 (2,08)
14	1,681	0	0	9	6,4	3,0	84,64 (0,02)
15	0	0	0	6	6,4	3,0	98,02 (0,02)
16	0	0	0	6	6,4	3,0	98,01 (2,56)
17	0	0	0	6	6,4	3,0	98,02 (0,06)

Nota: pH: potencial hidrogeniônico; G: granulometria; M: massa; *(Desvio padrão); Variáveis resposta: média das eficiências de remoção do fosfato dos ensaios.

Fonte: Autoria própria (2023)

É possível verificar maior eficiência de remoção do fosfato nos ensaios 5 (pH 4,2, granulometria 2,6 mm e massa 4,2 g), 6 (pH 7,8, granulometria 2,6 mm e massa 4,2 g) e 10 (pH 6, granulometria 6,44 mm e massa 5,0 g) com 99,01%, 99,02% e 99,01%, respectivamente. A menor eficiência de remoção do fosfato foi verificada no ensaio 12 (pH 6, granulometria 12,7 e massa 3,0 g) com 47,32%.

Os efeitos estimados para remoção do fosfato em CA são apresentados na Tabela 29.

Tabela 19 - Efeitos estimados para remoção de fosfato para CA

		Efeitos	Erro Padrão ¹	t	p-valor	Erro Padrão ²
Parâmetros						
CA	Média/Intercepto	95,70380	3,562274	26,86593	0,00000	5,23008
	pH (L)	-2,07180	4,913454	-0,42166	0,68592	2,45672
	pH (Q)	-3,30540	5,410215	-0,61094	0,56053	2,70510
	Granulometria (L)	-8,81613	2,228223	-3,58857	0,00190	2,45672
	Granulometria (Q)	-7,77966	2,344358	-3,05611	0,00612	2,70510

(continua)

Tabela 20 - Efeitos estimados para remoção de fosfato para CA
(conclusão)

	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	t	p-valor	Erro Padrão ²
CA	Massa (L)	15,78243	2,228223	6,42417	0,00001	2,45672
	Massa (Q)	-6,97064	2,344358	-2,75704	0,01163	2,70510
	pH x Granulometria	-5,51960	6,418484	-0,85995	0,41829	3,20924
	pH x Massa	-2,11680	6,418484	-0,32980	0,75120	3,20924
	Granulometria x Massa	7,78770	6,418484	1,21333	0,26435	3,20924

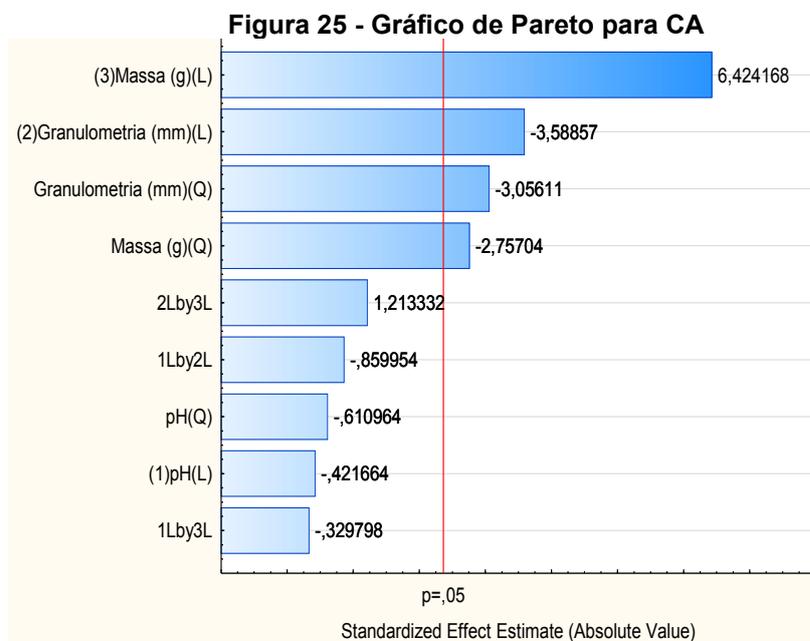
Nota: (L) – linear; (Q) – quadrático; ¹Erro padrão do efeito; ²Erro padrão do coeficiente; t – t de Student.

Fonte: Autoria própria (2023)

Os fatores granulometria linear (L), granulometria quadrática (Q), massa linear (L) e massa quadrática (Q) exerceram efeitos significativos (nível de 5% de significância) na remoção de fosfato, pois apresentaram p-valores inferiores a 0,05.

Portanto, os fatores pH linear e quadrático (L e Q), as interações entre pH - granulometria, pH - massa e granulometria - massa não apresentaram influência significativa na remoção de fosfato, pois os valores de p-valor foram superiores ao nível de confiança de 95 %.

Na Figura 25 é apresentado o gráfico de Pareto com as significâncias dos fatores na remoção de fosfato para CA.



Fonte: Autoria própria (2023)

As barras horizontais da Figura 25 representam os efeitos, que ao passar da linha vermelha (p-valor > 0,05) são considerados significativos.

Os resultados observados no gráfico de Pareto confirmam os resultados da Tabela 29, na qual os parâmetros significativos (p -valor $< 0,05$) foram massa linear e quadrática (L e Q) e granulometria linear e quadrática (L e Q).

A análise de variância (ANOVA) do CA é apresentada na Tabela 30. Os fatores que não apresentaram significância foram desconsiderados nas aplicações da ANOVA para os modelos de regressão.

Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato em CA

Variável resposta	Fonte de variação	SQ	G	QM	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Eficiência de remoção (%)	Regressão (modelo)	5857,29	4	2928,64	71,081	4,120	17,253
	Resíduo	576,76	7	82,394			
	Total	6372,74	16				

Nota: SQ – Soma quadrática; G – grau de liberdade; QM – Quadrado médio; F_{cal} – distribuição de Fisher calculada; F_{tab} – distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2023)

Conforme mostrado na Tabela 30 é possível verificar a significância do modelo de regressão para adsorção do fosfato no CA, uma vez que o valor de F_{cal} é maior que o valor de F_{tab} (F_{cal} = 71,081 > F_{tab} = 4,120).

O p -valor de “lack of fit” (falta de ajuste) foi de 0,2719 para CA, ou seja, maior que 0,05 (nível de significância de 5%), indicando que a falta de ajuste é insignificante e que o sistema proposto está ajustado ao modelo.

Com os resultados obtidos na ANOVA e dos efeitos estimados, foi possível elaborar modelo codificado predito da adsorção do fosfato para o CA com coeficiente de determinação (R²) de 0,87 e R² ajustado de 0,82 (Equação 40).

$$Y_{CA} = 95.7 - 8.82 X_1 - 7.78 X_1^2 + 15.78 X_2 - 6.97 X_2^2 \quad (40)$$

Em que:

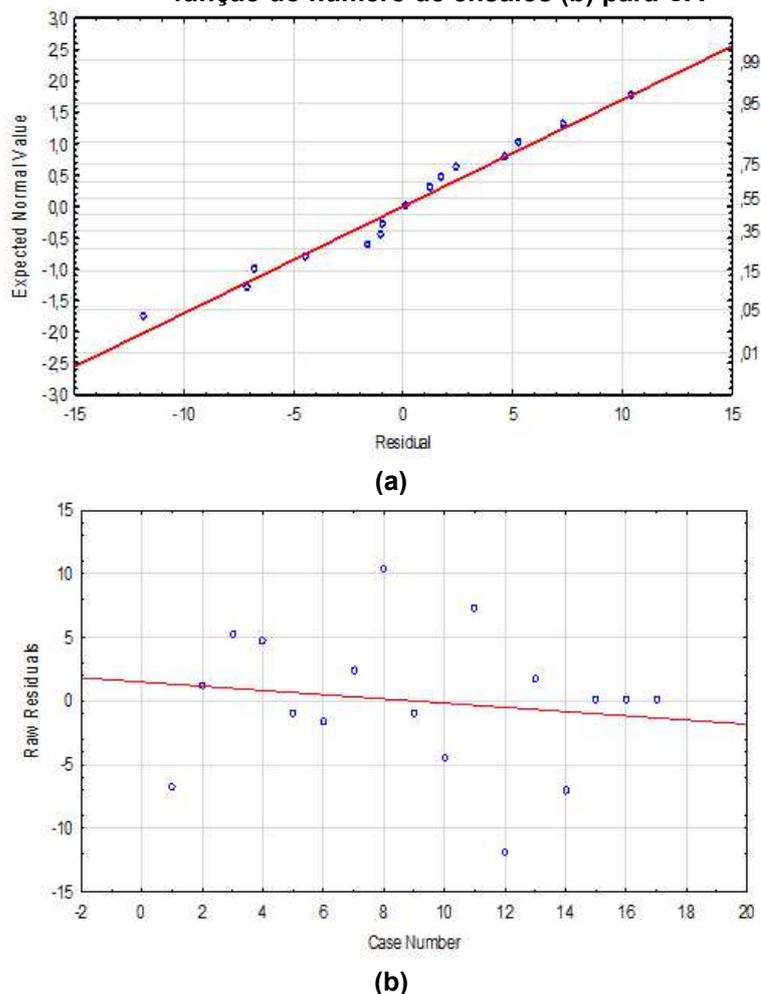
Y_{CA} = eficiência de remoção (%);

X_1 = granulometria (mm);

X_2 = massa de adsorvente (g).

Para validar os modelos de regressão foi verificada a probabilidade normal das variáveis respostas e a distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios, como apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CA



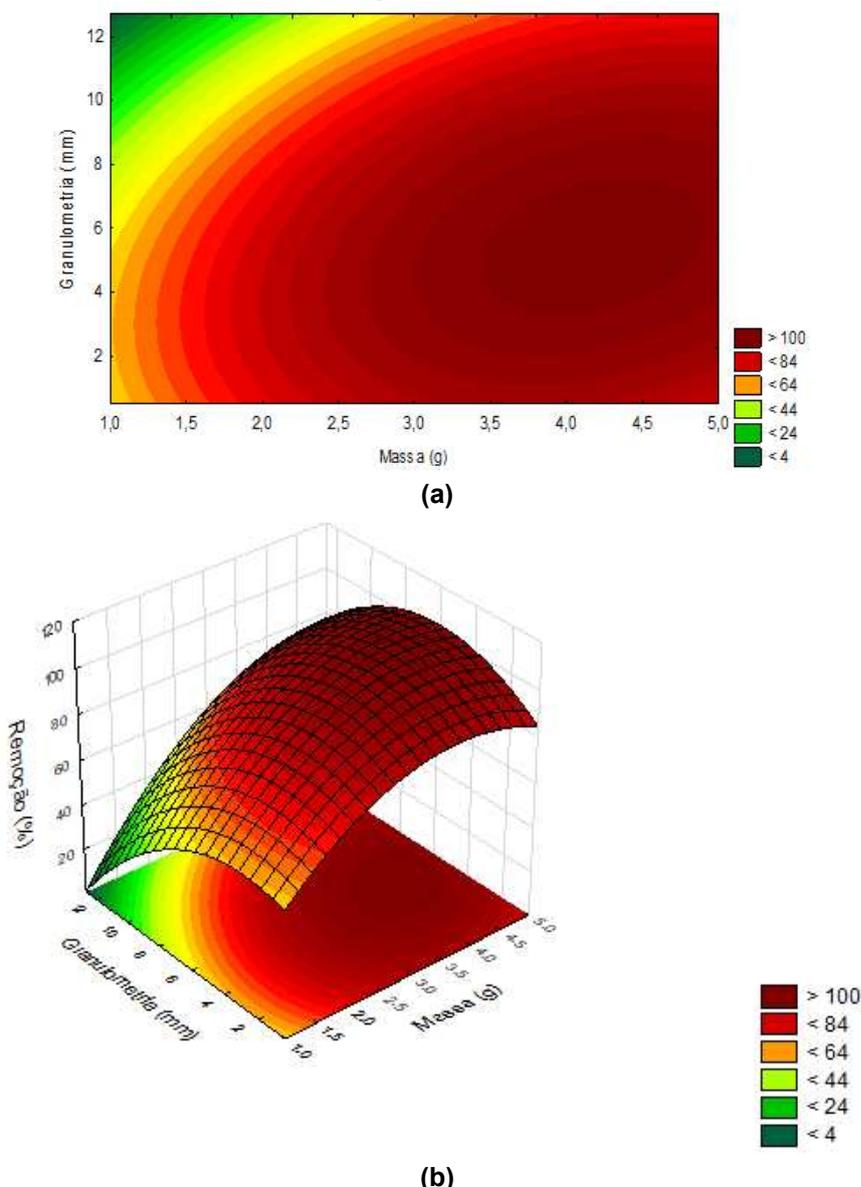
Fonte: Autoria própria (2023)

Conforme observado na Figura 26a, os ajustes dos resíduos podem ser considerados normais, pois os pontos se encontram próximos à reta para as variáveis estudadas.

Na Figura 26b é apresentada distribuição aleatória dos resíduos, apontando que os erros são independentes e igualmente distribuídos nos ensaios. Dessa forma, as características apresentadas vão ao encontro às exigências estatísticas para uso do modelo de regressão do CA.

Para ilustrar o comportamento da eficiência de remoção de fosfato em função dos fatores estudados, foi construída superfície de resposta e curva de nível com base nos modelos de regressão (Figura 27).

Figura 27 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para as eficiências de remoção de fosfato com CA



Fonte: Autoria própria (2023)

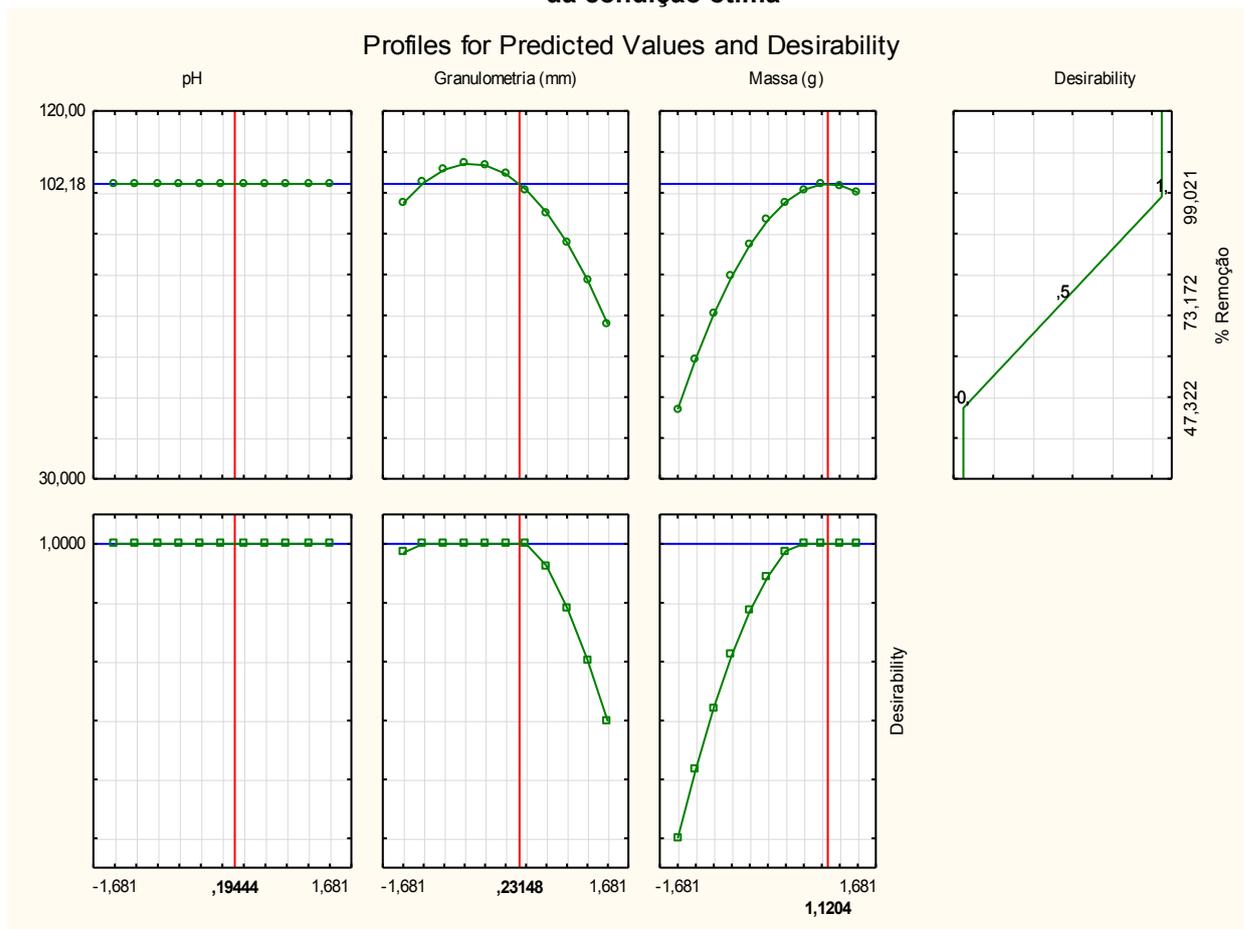
De acordo com a Figura 27 é possível observar que as áreas vermelhas escuras representam maiores eficiências de remoção de fosfato entre 70,52 e 99,02%. Por outro lado, as áreas verdes e amarelas representam menores eficiências de remoção, entre 47,32 e 60,00%.

A partir destes gráficos, é possível verificar a representação da combinação ótima para o par granulometria - massa para cada variável resposta, indicando uma área de otimização dos fatores para as eficiências de remoção do fosfato.

5.4.1.1.1 Validação do modelo de regressão

A partir da análise da desejabilidade foram obtidas as condições ótimas do par granulometria e massa nas eficiências de remoção do fosfato (Figura 28), e a validação do modelo. Os dados apresentados na Figura 28 estão na forma codificada.

Figura 28 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CA para obtenção da condição ótima



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 28 a linha azul indica o ponto ótimo de cada variável, a linha verde indica o conjunto de dados e a linha vermelha representa o ponto de melhor desempenho das variáveis, ou seja, a condição ótima.

Os valores codificados foram 0,1944 para pH, 0,23148 para granulometria e 1,1204 para a massa, que correspondem a pH 6,35, granulometria de 7,44 mm e massa do adsorvente de 4,33 g (condições ótimas).

Estas condições ótimas foram validadas experimentalmente em laboratório, e posteriormente realizada comparação dos valores experimentais com os valores preditos calculados pelo modelo de regressão (Tabela 31).

Tabela 22 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CA

Ensaio	Variáveis Descodificadas			Respostas calculadas no modelo (%)
	pH	Granulometria (mm)	Massa do adsorvente (g)	[Valor experimental obtido %]
1	4,2	2,6	1,8	74,00 [70,52]
2	7,8	2,6	1,8	74,00 [80,80]
3	4,2	10,2	1,8	56,35 [60,00]
4	7,8	10,2	1,8	56,35 [53,18]
5	4,2	2,6	4,2	99,99 [99,02]
6	7,8	2,6	4,2	99,99 [99,01]
7	4,2	10,2	4,2	87,91 [98,02]
8	7,8	10,2	4,2	87,91 [98,03]
9	6	6,4	1,0	49,47 [50,90]
10	6	6,4	5,0	99,99 [99,01]
11	6	0,5	3,0	88,54 [98,02]
12	6	12,7	3,0	58,90 [47,32]
13	3	6,4	3,0	95,70 [98,08]
14	9	6,4	3,0	95,70 [84,64]
15	6	6,4	3,0	95,70 [98,02]
16	6	6,4	3,0	95,70 [98,01]
17	6	6,4	3,0	95,70 [98,02]
18*	6,35	7,44	4,33	99,99 [99,00]

**Nota: *Condição ótima obtida pela desejabilidade; [Valor obtido experimentalmente em laboratório, apresentado anteriormente na Tabela 28]
Fonte: Autoria própria (2023)**

Os valores das eficiências de remoção de fosfato experimentais e calculados pelo modelo de regressão (Tabela 31) resultaram similares, e o desvio padrão normalizado (Δq_e) de 4,72% entre a eficiência de remoção experimental e a eficiência calculada pelo modelo. Assim, o modelo de adsorção do fosfato no CA pode ser aplicado entre os intervalos testados, ou seja, pH de 3 a 9, granulometria de 0,5 a 12,7 mm e massa do adsorvente de 1,0 a 5,0 g.

Com os resultados obtidos, o modelo foi validado a partir do uso do DCCR para estimar as condições experimentais, gerar superfícies de respostas, otimizar mais de uma variável resposta e, por fim, estabelecer as condições desejadas.

Visto isso, os ensaios cinéticos, de isoterma e termodinâmica de adsorção foram realizados com base nos resultados da análise de desejabilidade para CA, ou seja, em pH 6,35, granulometria 7,44 mm e massa do adsorvente 4,33 g.

5.4.1.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

O delineamento experimental e a variável resposta (eficiência média de remoção do fosfato) obtida para CC são apresentados na Tabela 32.

Tabela 23 - Delineamento experimental e variável resposta para CC

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Descodificadas		Variável resposta
	pH	M (g)	pH	M (g)	Eficiência de remoção (%)
					CC
1	-	-	4	0,4	26,97 (1,08)
2	+	-	8	0,4	48,67 (3,03)
3	-	+	4	1,2	99,51 (0,03)
4	+	+	8	1,2	98,51 (0,06)
5	-1,414	0	3	0,8	70,79 (0,07)
6	1,414	0	9	0,8	87,48 (3,01)
7	0	-1,414	6	0,3	56,69 (0,70)
8	0	1,414	6	1,3	98,18 (0,24)
9	0	0	6	0,8	98,92 (0,14)
10	0	0	6	0,8	98,51 (0,05)
11	0	0	6	0,8	98,71 (0,07)

Nota: pH: potencial hidrogeniônico; M: massa; *(Desvio padrão); Variáveis resposta: média das eficiências de remoção do fosfato dos ensaios.

Fonte: Autoria própria (2023)

A maior eficiência de remoção do fosfato foi observada no ensaio 3 (pH 4,0 e massa do adsorvente 1,2 g) com 99,51%, e a menor eficiência de remoção foi verificada no ensaio 1 (pH 4,0 e massa do adsorvente 0,4 g) com 26,97%.

Os efeitos estimados para remoção do fosfato no CC são apresentados na Tabela 33.

Tabela 24 - Efeitos estimados para remoção de fosfato para CC

	Parâmetros	Efeitos	Erro	t	p-valor	Erro
			Padrão ¹			Padrão ²
CC	Média/Intercepto	98,5506	6,105341	16,14171	0,00000	5,21655
	pH (L)	11,3559	6,389426	1,77729	0,13567	3,19471
	pH (Q)	-11,5616	4,450903	-2,59759	0,03555	3,80296
	Massa (L)	24,7679	3,739025	6,62417	0,00029	3,19471
	Massa (Q)	-14,5880	4,450903	-3,27754	0,01353	3,80296
	pH x Massa	-10,8037	9,035331	-1,19572	0,28542	4,51767

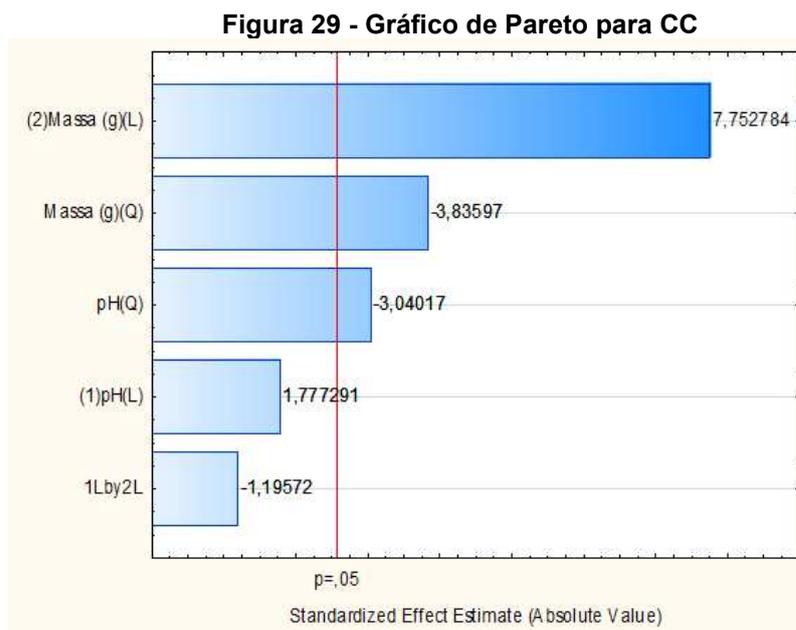
Nota: (L) – linear; (Q) – quadrático; ¹Erro padrão do efeito; ²Erro padrão do coeficiente; t – t de Student.

Fonte: Autoria própria (2023)

Os fatores pH quadrático (Q), massa linear (L) e massa quadrática (Q) influenciaram significativamente na remoção do fosfato (nível de significância de 5%), pois apresentaram p-valores inferiores a 0,05 (Tabela 33).

Por outro lado, os fatores pH linear (L) e a relação pH - massa não apresentaram influência significativa na remoção do fosfato, pois os valores de p-valor foram superiores ao nível de confiança de 95%.

Na Figura 29 é apresentado o gráfico de Pareto com as significâncias dos fatores na remoção do fosfato para CC.



Fonte: Autoria própria (2023)

Os resultados observados no gráfico de Pareto corroboraram com os resultados da Tabela 32, na qual os parâmetros significativos (p -valor $< 0,05$) foram pH quadrático (Q), massa linear (L) e massa quadrática (Q).

A análise de variância (ANOVA) do CC é apresentada na Tabela 34.

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato em CC

Variável resposta	Fonte de variação	SQ	G	QM	F_{cal}	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}
Eficiência de remoção (%)	Regressão (modelo)	6117,77	3	3058,89	51,335	4,347	11,809
	Resíduo	834,21	7	119,17			
	Total	6573,72	10				

Nota: SQ – Soma quadrática; G – grau de liberdade; QM – Quadrado médio; F_{cal} – distribuição de Fisher calculada; F_{tab} – distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2023)

Conforme apresentado na Tabela 34 é possível verificar a significância do modelo de regressão para adsorção de fosfato em CC, uma vez que o valor de F_{cal} é maior que o valor de F_{tab} ($F_{cal} = 51,335 > F_{tab} = 4,347$).

O p-valor de “lack of fit” (falta de ajuste) foi de 0,8264 para CC, ou seja, maior que 0,05 (nível de significância de 5%), indicando que a falta de ajuste é insignificante e que o sistema proposto está ajustado ao modelo.

Com os resultados obtidos na ANOVA e dos efeitos estimados, foi possível elaborar modelo codificado predito da adsorção do fosfato para a amostra do CC com coeficiente de determinação (R^2) de 0,89 (Equação 41).

$$Y_{CC} = 98.55 - 11.56 X_3^2 + 24.78 X_2 - 14.59 X_2^2 \quad (41)$$

Em que:

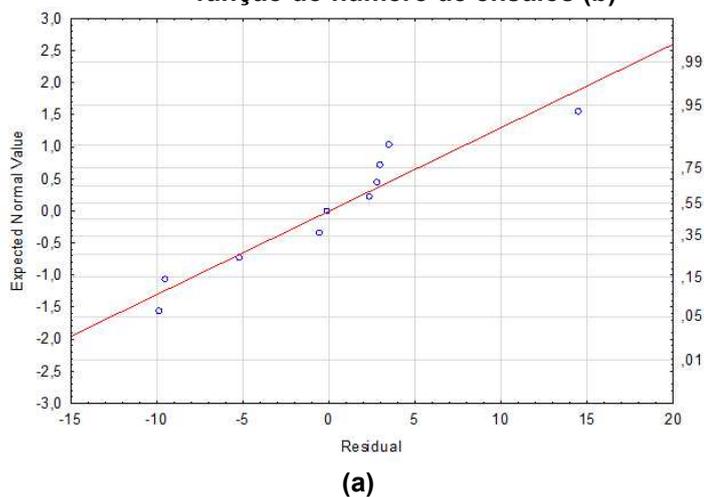
Y_{CAAA} = eficiência de remoção (%);

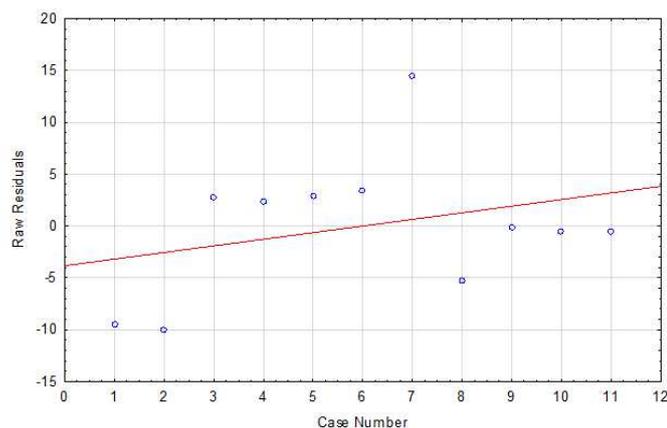
X_2 = massa de adsorvente (g);

X_3 = pH.

Na Figura 30 é apresentada à normalidade das variáveis respostas e a distribuição dos resíduos em função do número de ensaios.

Figura 30 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b)





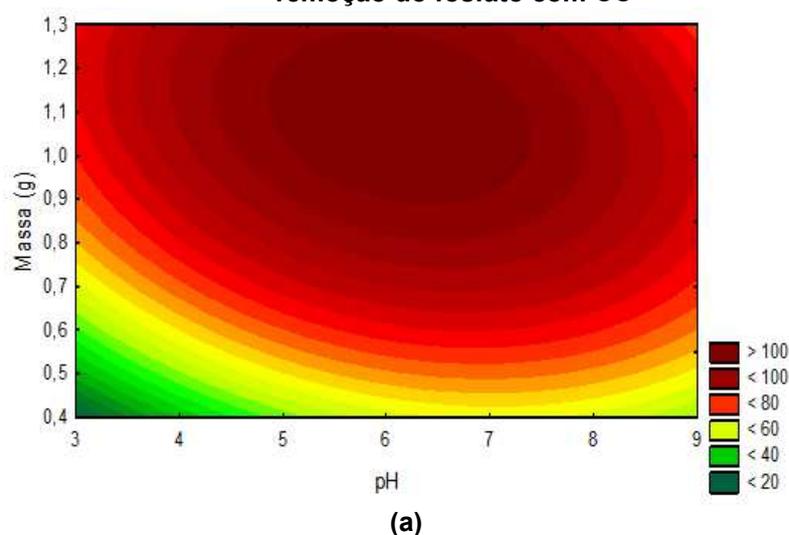
(b)

Fonte: Aatoria própria (2023)

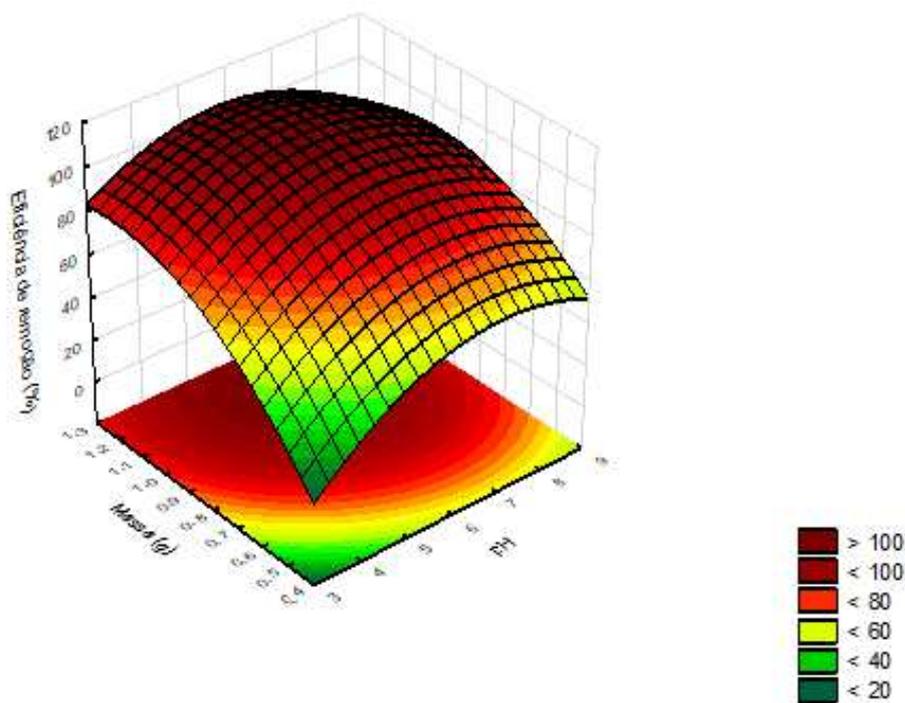
Na Figura 30a é possível observar que os ajustes dos resíduos podem ser considerados normais. Na Figura 30b é apresentada uma distribuição aleatória dos resíduos, mostrando que os erros são independentes e igualmente distribuídos nos ensaios. Portanto, as características apresentadas vão de encontro às exigências estatísticas para uso do modelo de regressão para o CC.

Para demonstrar o comportamento da eficiência de remoção do fosfato em função dos fatores estudados, foram construídas superfície de resposta e curva de nível com base nos modelos de regressão (Figura 31).

Figura 31 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para as eficiências de remoção do fosfato com CC



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria (2023)

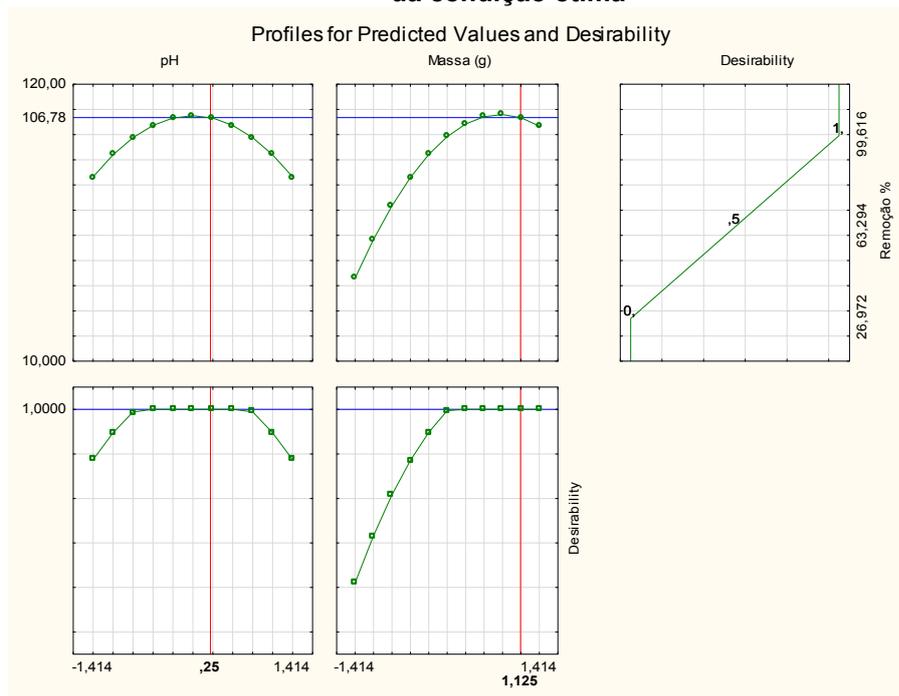
Conforme a Figura 31, as áreas vermelhas escuras representam maiores eficiências de remoção do fosfato entre 70,79 e 99,51%, e as áreas verdes e amarelas representam menores eficiências de remoção, entre 29,97 e 56,69%.

A partir destes gráficos é possível verificar representação da combinação ótima para o par pH - massa para cada variável resposta, indicando uma área de otimização dos fatores para as eficiências de remoção do fosfato.

5.4.1.2.1 Validação do modelo de regressão

A análise de desejabilidade foi realizada para que as condições ótimas de ensaio fossem determinadas. Desse modo, com o ponto ótimo do pH e da massa (g) definidos foi realizada a validação do modelo. Os dados apresentados na Figura 32 estão na forma codificada.

Figura 32 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CC para obtenção da condição ótima



Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores codificados verificados foram pH 0,25 e massa do adsorvente 1,125, correspondendo às condições ótimas pH 6,53 e massa de adsorvente 1,2 g. As condições ótimas obtidas foram validadas experimentalmente em laboratório, e comparados os valores experimentais e os valores preditos do modelo de regressão (Tabela 35).

Tabela 26 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CC

Ensaio	Variáveis Descodificadas		Respostas calculadas no modelo (%)
	pH	Massa do adsorvente (g)	[Valor experimental obtidos %]
			CC
1	4	0,4	44,63 [26,97]
2	8	0,4	44,63 [48,67]
3	4	1,2	94,16 [99,51]
4	8	1,2	94,16 [98,51]
5	3	0,8	72,43 [70,79]
6	9	0,8	72,43 [87,48]
7	6	0,3	31,36 [56,69]
8	6	1,3	99,00 [98,18]
9	6	0,8	95,55 [98,92]
10	6	0,8	95,55 [98,51]
11	6	0,8	95,55 [98,71]
12*	6,53	1,2	99,99 [99,60]

Nota: *Condição ótima obtida pela desejabilidade; [Valor obtido experimentalmente em laboratório, apresentado anteriormente na Tabela 32]

Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores das eficiências de remoção experimentais e calculadas pelo modelo de regressão resultaram próximos, e o desvio padrão normalizado (Δq_e) entre a eficiência de remoção experimental e a eficiência calculada pelo modelo foi de 3,45%. Desta forma, o modelo de adsorção do fosfato no CC pode ser aplicado entre os intervalos testados, ou seja, pH de 3 a 9 e massa do adsorvente de 0,4 a 1,3 g.

Com a validação do modelo a partir do uso do DCCR, foram realizados os ensaios cinéticos, de isoterma e termodinâmica de adsorção com base nos resultados otimizados.

5.4.1.3 Cimento Branco (CB)

O delineamento experimental e a variável resposta (eficiência média de remoção de fosfato) obtida para CB são apresentados na Tabela 36.

Tabela 27 - Delineamento experimental e variável resposta para CB

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Descodificadas			Variável resposta
	pH	M (g)	A (rpm)	pH	M (g)	A (rpm)	Eficiência de remoção (%) CB
1	-	-	-	4,2	0,02	120	50,88 (0,44)*
2	+	-	-	7,8	0,02	120	50,21 (0,05)
3	-	+	-	4,2	0,04	120	78,00 (2,19)
4	+	+	-	7,8	0,04	120	80,45 (1,44)
5	-	-	+	4,2	0,02	180	50,80 (1,00)
6	+	-	+	7,8	0,02	180	50,74 (0,78)
7	-	+	+	4,2	0,04	180	80,50 (2,12)
8	+	+	+	7,8	0,04	180	81,37 (1,61)
9	0	0	-1,681	6	0,03	100	65,85 (0,49)
10	0	0	1,681	6	0,03	200	62,03 (1,37)
11	0	-1,681	0	6	0,01	150	42,00 (1,81)
12	0	1,681	0	6	0,05	150	99,61 (0,20)
13	-1,681	0	0	3	0,03	150	63,55 (0,24)
14	1,681	0	0	9	0,03	150	64,45 (1,83)
15	0	0	0	6	0,03	150	63,15 (0,44)
16	0	0	0	6	0,03	150	63,25 (0,02)
17	0	0	0	6	0,03	150	63,16 (0,02)

Nota: pH: potencial hidrogeniônico; A: agitação; M: massa; *(Desvio padrão); Variáveis resposta: média das eficiências de remoção do fosfato dos ensaios.

Fonte: Autoria própria (2023)

É possível observar maior eficiência de remoção do fosfato no ensaio 12 (pH 6, massa do adsorvente 0,05 g e agitação 150 rpm) com 99,61%, e menor eficiência de remoção no ensaio 11 (pH 6, massa do adsorvente 0,01 g e agitação 150 rpm) com 42,00%.

Os efeitos estimados para remoção do fosfato no CB são apresentados na Tabela 37.

Tabela 28 - Efeitos estimados para remoção de fosfato para CB

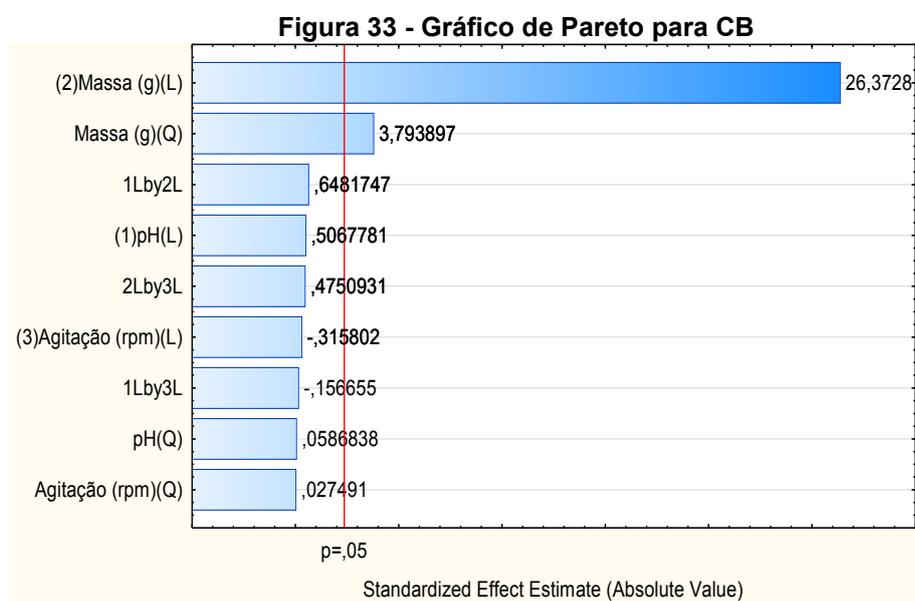
	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	t	p-valor	Erro Padrão ²
CB	Média/Intercepto	63,18073	0,68573	92,13649	0,00000	0,68573
	pH (L)	0,60754	0,64552	0,94116	0,37796	0,32276
	pH (Q)	0,44669	0,73220	0,61006	0,56109	0,36610
	Massa (L)	29,17901	0,59417	49,10878	0,00000	0,29708
	Massa (Q)	3,81075	0,52714	7,22903	0,00017	0,26357
	Agitação (L)	-0,37171	0,64552	-0,57578	0,58276	0,32276
	Agitação (Q)	0,40496	0,73220	0,55308	0,59742	0,36610
	pH x Massa	1,01112	0,84028	1,20331	0,26797	0,42014
	pH x Agitação	-0,24437	0,84028	-0,29082	0,77961	0,42014
	Massa x Agitação	0,74113	0,84028	0,88199	0,40705	0,42014

Nota: (L) – linear; (Q) – quadrático; ¹Erro padrão do efeito; ²Erro padrão do coeficiente; t – t de Student.

Fonte: Autoria própria (2023)

Os fatores massa linear (L) e massa quadrática (Q) exerceram efeitos significativos (nível de 5% de significância) na remoção do fosfato com p-valores inferiores a 0,05. Os fatores pH linear e quadrático (L e Q), agitação linear e quadrático (L e Q), as interações entre pH - massa, pH – agitação e massa - agitação não apresentaram influência significativa na remoção do fosfato, com valores de p-valor superior ao nível de confiança de 95%.

Na Figura 33 é apresentado o gráfico de Pareto com as significâncias dos fatores na remoção do fosfato para CB.



Fonte: Autoria própria (2023).

Como observado no gráfico de Pareto, os parâmetros significativos (p -valor $< 0,05$) foram massa linear (L) e massa quadrática (Q) (p -valor $< 0,05$), corroborando com os resultados da Tabela 37. A análise de variância (ANOVA) do CB é apresentada na Tabela 38.

Tabela 29 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato no CB

Variável resposta	Fonte de variação	SQ	G	QM	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Eficiência de remoção (%)	Regressão (modelo)	3485,40	9	1742,7	2468,140	6,719	367,337
	Resíduo	9,88	7	1,412			
	Total	3504,25	16				

Nota: SQ – Soma quadrática; G – grau de liberdade; QM – Quadrado médio; F_{cal} – distribuição de Fisher calculada; F_{tab} – distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2023)

É possível constatar a significância do modelo de regressão para adsorção do fosfato no CB, pois o valor de F_{cal} é maior que o valor de F_{tab} (F_{cal} = 2468,140 > F_{tab} = 6,719).

O p -valor de “lack of fit” (falta de ajuste) foi de 0,0667 para CB, ou seja, maior que 0,05 (nível de significância de 5%), indicando que a falta de ajuste é insignificante e que o sistema proposto está ajustado ao modelo.

O modelo codificado predito da adsorção do fosfato no CB é apresentado na Equação 42. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,99 e R^2 ajustado de 0,99.

$$Y_{CB} = 63.32 + 15.75 X_2 + 2.48 X_2^2 \quad (42)$$

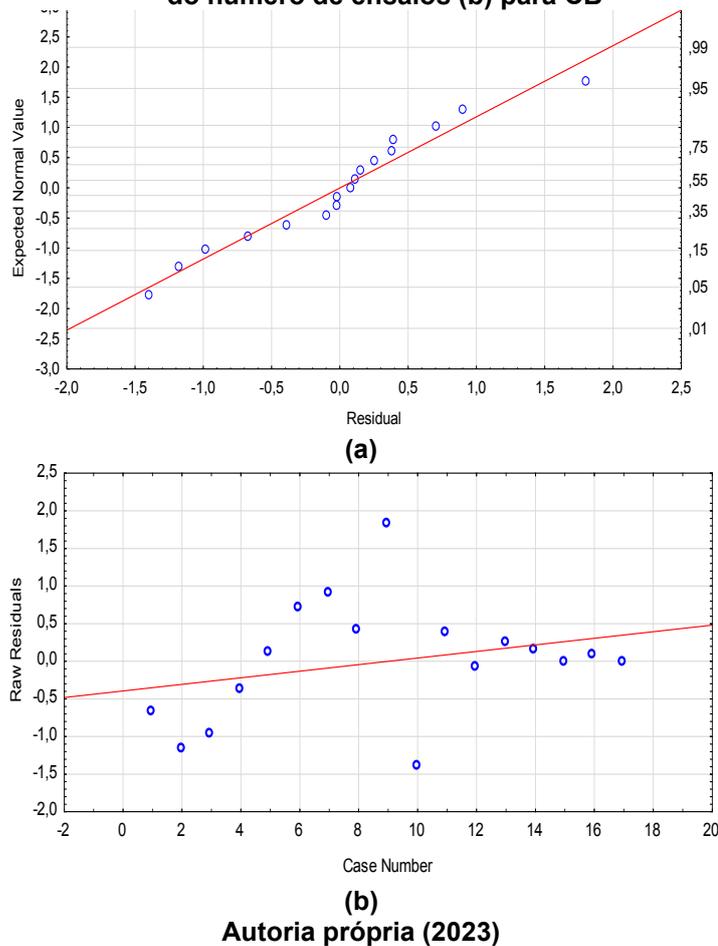
Em que:

Y_{CB} = eficiência de remoção (%);

X_2 = massa de adsorvente (g).

Na Figura 34 pode ser visualizada a normalidade das variáveis respostas e a distribuição dos resíduos em função do número de ensaios.

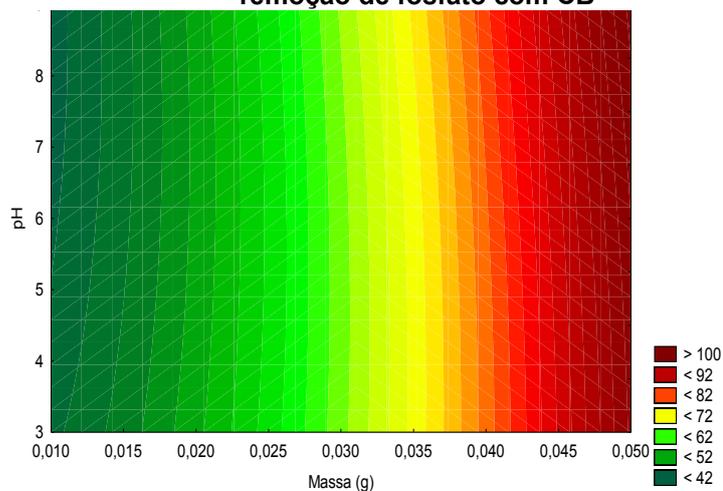
Figura 34 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CB



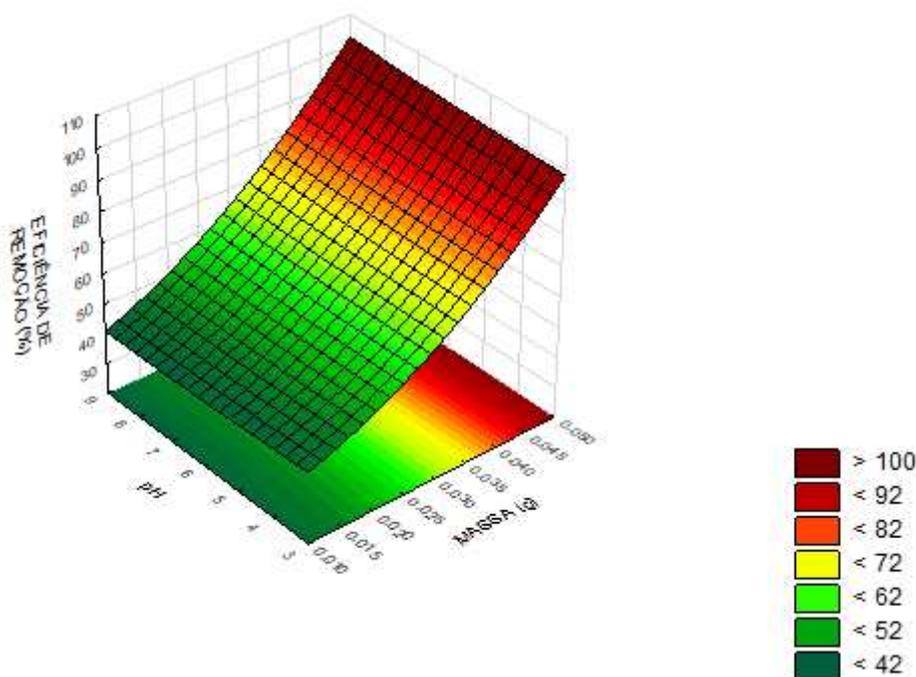
De acordo com a Figura 34 é possível verificar que as características apresentadas se adequam às exigências estatísticas para uso do modelo de regressão, uma vez que os ajustes dos resíduos podem ser considerados normais (Figura 34a). Além disso, os resíduos são distribuídos aleatoriamente, mostrando que os erros são independentes e igualmente distribuídos nos ensaios (Figura 34b).

O comportamento da eficiência de remoção do fosfato em função dos fatores estudados é representado pela superfície de resposta e curva de nível (Figura 35).

Figura 35 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para as eficiências de remoção de fosfato com CB



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria (2023)

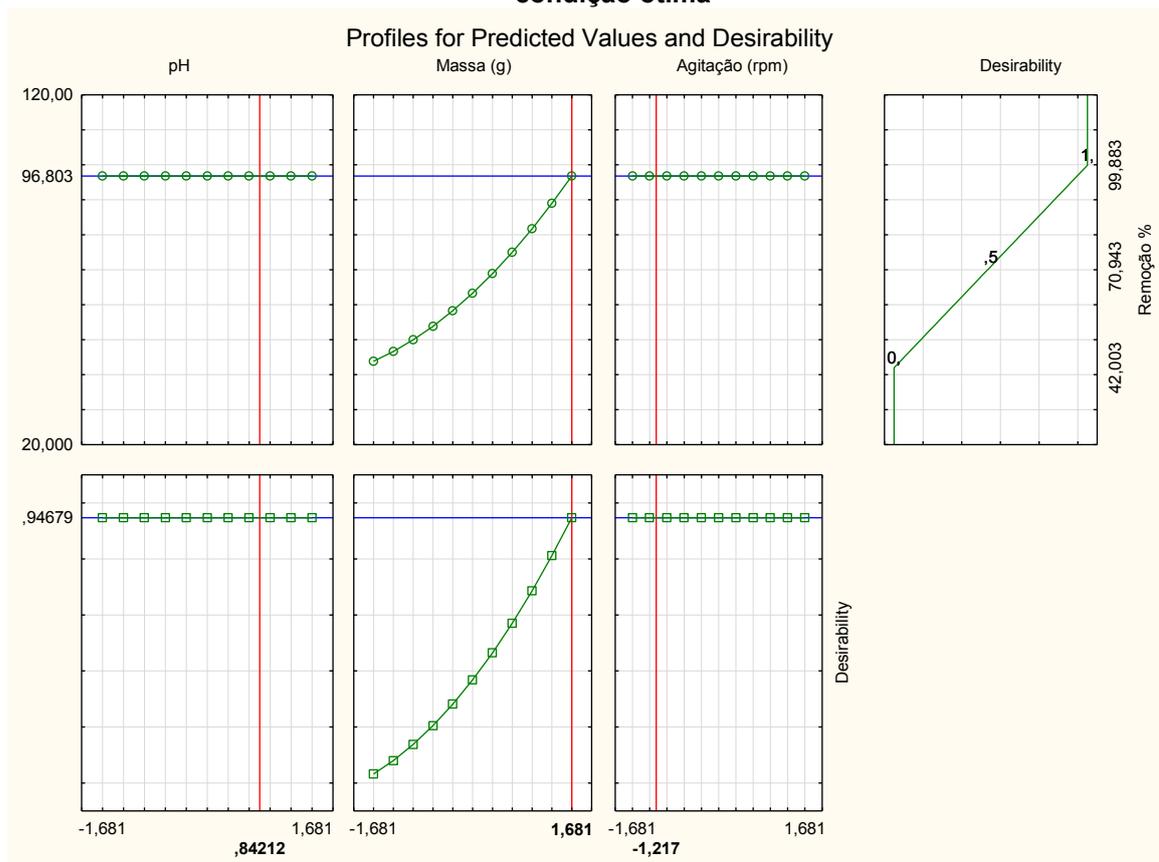
As áreas vermelhas escuras da Figura 35 representam maiores eficiências de remoção de fosfato, entre 78,00 e 99,61%, e as áreas verdes e amarelas representam menores eficiências de remoção, entre 42,00 a 65,85%.

É notável o destaque para a área de otimização (área vermelha escura) representada pelos maiores valores do fator massa do adsorvente (0,05 g). Entretanto, as eficiências de remoção do fosfato diminuem proporcionalmente a diminuição massa do adsorvente até 0,01 g.

5.4.1.3.1 Validação do modelo de regressão

Na Figura 36 são apresentados os dados codificados da condição ótima para os fatores pH, massa do adsorvente e agitação na eficiência de remoção de fosfato com CB.

Figura 36 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CB para obtenção da condição ótima



Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores codificados verificados foram pH 0,8412, massa do adsorvente 1,681 e agitação -1,217, correspondendo a pH 7,5, massa do adsorvente 0,05 g e agitação 113,8 rpm como condições ótimas. As condições ótimas obtidas foram validadas experimentalmente em laboratório. Na Tabela 39 são apresentados os resultados dos valores preditos calculados com base no modelo de regressão e os valores experimentais.

Tabela 30 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CB

Ensaio	Variáveis Descodificadas			Respostas calculadas no modelo (%)
	pH	Massa do adsorvente (g)	Agitação (rpm)	[Valor experimental obtido %]
				CB
1	4,8	0,02	120	50,05 [50,88]
2	7,8	0,02	120	50,05 [50,21]
3	4,8	0,04	120	81,55 [78,00]
4	7,8	0,04	120	81,55 [80,45]
5	4,8	0,02	180	50,05 [50,80]
6	7,8	0,02	180	50,05 [50,74]
7	4,8	0,04	180	81,55 [80,50]
8	7,8	0,04	180	81,55 [81,37]
9	6	0,03	100	63,32 [65,85]
10	6	0,03	200	63,32 [62,03]
11	6	0,01	150	43,86 [42,00]
12	6	0,05	150	96,80 [99,61]
13	3	0,03	150	63,32 [63,55]
14	9	0,03	150	63,32 [64,45]
15	6	0,03	150	63,32 [63,15]
16	6	0,03	150	63,32 [63,25]
17	6	0,03	150	63,32 [63,16]
18*	7,5	0,05	113,8	96,80 [99,55]

Nota: *Condição ótima obtida pela desejabilidade; [Valor obtido experimentalmente em laboratório, apresentado anteriormente na Tabela 36]

Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores das eficiências de remoção experimentais e calculadas pelo modelo de regressão resultaram próximos, corroborando com o baixo valor de desvio padrão normalizado (Δq_e) de 2,21%.

Os modelos de adsorção do fosfato no CB podem ser aplicados no intervalo estudado, ou seja, pH de 3 a 9, massa do adsorvente de 0,01 a 0,05 g e agitação de 100 a 200 rpm. Nestes intervalos qualquer valor pode ser calculado no modelo.

Dessa forma, os ensaios cinéticos, de isoterma e termodinâmica de adsorção foram realizados fundamentados na condição ótima estabelecida por meio da análise de desejabilidade para CB, ou seja, com massa do adsorvente de 0,05 g.

5.4.1.4 Comparações da análise estatística dos adsorventes

Na Tabela 40 são apresentadas as condições ótimas obtidas para cada material adsorvente estudado.

Nos planejamentos experimentais o fator massa do adsorvente apresentou significância na remoção do fosfato, com 4,33 g para CA, 1,20 g para CC e 0,05 g para CB, ou seja, houve decréscimo no uso de massa influenciado pelo tipo de material adsorvente utilizado (CA 4,33 g > CC 1,2 g > CB 0,05 g).

Tabela 31 - Condições ótimas obtidas para CA, CC e CB

Condições ótimas obtidas		
CA	pH	6,35*
	Granulometria (mm)	7,44
	Massa (g)	4,33
CC	pH	6,53
	Massa (g)	1,20
CB	pH	7,5*
	Massa (g)	0,05
	Agitação (rpm)	113,8*

Nota: *Não apresentaram significância na análise estatística.

Fonte: Autoria própria (2023)

Além disso, os tempos de contato dos materiais adsorventes nos ensaios dos planejamentos estatísticos também decresceram conforme o uso dos materiais (CA 24 h > CC 3 h > CB 1 h).

Percebe-se, portanto, que o uso do cimento branco nos ensaios pode potencializar a remoção do fosfato, seja ele em sua forma bruta ou ativando outro material adsorvente.

Também foi possível observar que nas condições estudadas, o pH não apresentou influência significativa na adsorção do fosfato no CA e CB. O mesmo foi observado para o fator agitação, que não apresentou influência na remoção do fosfato no CB.

Uma vez que os fatores não apresentam significância na remoção do fosfato, estes não são desconsiderados nas análises seguintes de adsorção, pois os resultados da análise estatística apresentaram variáveis respostas em uma faixa de valores, não excluindo a influência dos fatores fora desta faixa.

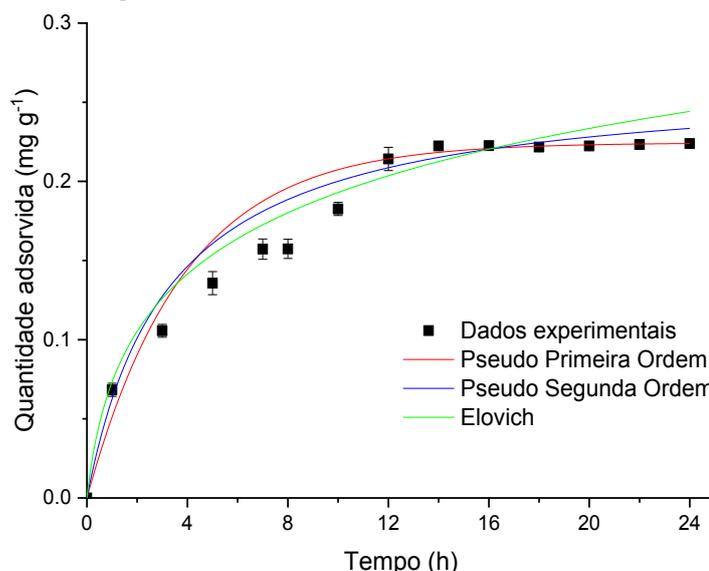
5.4.2 Cinética de adsorção

5.4.2.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, como apresentado na Figura 37.

É importante ressaltar que testes preliminares realizados não indicaram a interferência do papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²) na retenção do fosfato que poderia interferir na concentração final.

Figura 37 - Cinética de adsorção do fosfato no CA



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 41 podem ser observados os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Tabela 32 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção do fosfato no CA

Modelos cinéticos	Parâmetros	CA
Pseudo-primeira ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,231 (0,01)
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	0,183 (0,02)
	R^2	0,972
	X^2	0,000147
	$\Delta q_e (\%)$	0,66
Pseudo-segunda ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,291 (0,02)
	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,651 (0,01)
	R^2	0,994
	X^2	0,000021
	$\Delta q_e (\%)$	0,47
Elovich	$a (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,102 (0,02)
	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	15,367 (1,43)
	R^2	0,977
	X^2	0,000121
	$\Delta q_e (\%)$	3,15

Nota: Valores entre parênteses indicam desvio padrão; X^2 : qui-quadrado.

Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com a Figura 37, é possível observar que a velocidade de adsorção foi maior nas primeiras 12 h, uma vez que a partir desse ponto a inclinação da curva começa a diminuir. A taxa de adsorção aumentou até atingir o equilíbrio em 22 h com pH final de 7,6 e eficiência de remoção de fosfato de 98,06%.

Nas primeiras 12 horas foi verificada adsorção mais acelerada devido aos sítios de adsorção ainda estarem livres, o que caracteriza a primeira fase do processo

de adsorção. Em seguida, é observado decréscimo na velocidade da adsorção que tem relação com a formação de multicamadas, caracterizando a segunda fase. Posteriormente, o processo de adsorção entra em equilíbrio devido à saturação do adsorvente, conforme reportado por Choi, Kim e Kim (2008).

Castellar *et al.* (2019) verificaram resultados semelhantes aos deste estudo para adsorção do fósforo em concreto aerado autoclavado britado (10 g de adsorvente e granulometria 5 mm) com tempo de equilíbrio entre 13 h e 22 h em pH 8,4, com eficiência de 98%.

De acordo com Wu (2007), os ajustes aos modelos são validados quando o valor do coeficiente de determinação (R^2) é maior que 0,90 e o desvio padrão normalizado (Δ_{qe}) é menor que 15%. Esta condição foi observada neste estudo para os modelos avaliados. Contudo, o maior valor de R^2 (0,994), menor valor de Δ_{qe} (0,47%) e maior velocidade de reação ($k_2 = 0,651 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) foram obtidos ajustando os dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 41). A quantidade adsorvida calculada pelo modelo de pseudo-segunda ordem foi de $0,291 \text{ mg g}^{-1}$, similar a quantidade adsorvida experimental de $0,223 \text{ mg g}^{-1}$, indicando concordância entre os valores.

O modelo de pseudo-segunda ordem está relacionado ao processo de adsorção química. Neste caso, é possível que estejam envolvidas forças de valência do compartilhamento de elétrons entre os íons de fosfato e a superfície do CA (ligação covalente ou iônica com grupos funcionais) (FOO e HAMEED, 2010).

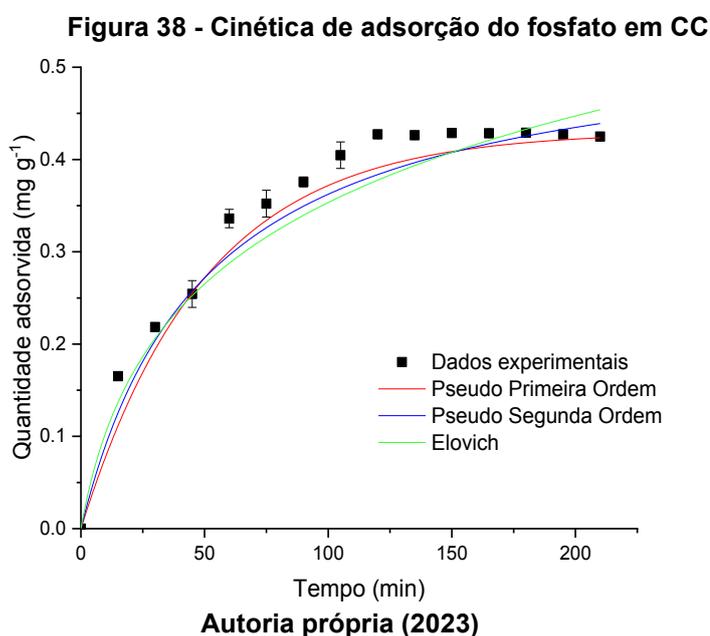
Com relação ao valor qui-quadrado (X^2), não foram verificadas diferenças significativas nos dados obtidos pela cinética de adsorção no CA em relação às variações testadas. Portanto, as variáveis são independentes entre si.

Outros autores também reportaram melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem na adsorção de fosfato em resíduos de construção civil. Castellar *et al.* (2019) verificaram melhor ajuste dos dados experimentais da adsorção do fosfato ($5 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) em concreto aerado autoclavado britado (10 g em 0,2 L) com q_e experimental de $0,28 \text{ mg g}^{-1}$ e tempo de equilíbrio entre 12 e 24 h. Deng e Wheatley (2018) observaram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou na adsorção de fosfato (15 mg L^{-1}) em agregado de concreto reciclado (2 g em 0,25 L), com q_e experimental de $0,89 \text{ mg g}^{-1}$ e tempo de equilíbrio de 25 h. Fang *et al.* (2018) constataram que o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor descreveu a adsorção de fosfato (20 mg L^{-1}) em hidrato de

silicato de cálcio derivado de escória de carboneto (0,5 g em 0,1 L), com q_e experimental de $3,77 \text{ mg g}^{-1}$ e tempo de equilíbrio entre 8 e 12 h.

5.4.2.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, como apresentado na Figura 38.



Na Tabela 42 podem ser observados os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich.

A maior taxa de adsorção foi alcançada nos primeiros 120 min, seguida de aumento até atingir o equilíbrio no tempo de 150 minutos com pH final de 9,5 e eficiência de remoção de fosfato de 98,2%. Giles et al. (1960) afirmaram que a adsorção nos estágios iniciais indica a disponibilidade de sítios ativos e maior afinidade dos adsorventes pelo adsorvato.

Tabela 33 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para adsorção do fosfato em CC

Modelos cinéticos	Parâmetros	CC
Pseudo-primeira ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,44 (0,01)
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	0,230 (0,01)
	R^2	0,987
	X^2	0,000222
	$\Delta q_e (\%)$	0,87
Pseudo-segunda ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,54 (0,01)
	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,770 ($4,5 \times 10^{-4}$)
	R^2	0,992
	X^2	0,000093
	$\Delta q_e (\%)$	0,28
Elovich	$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,02 ($1,96 \times 10^{-4}$)
	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	7,44 (0,04)
	R^2	0,993
	X^2	0,000104
	$\Delta q_e (\%)$	4,61

**Nota: Valores entre parênteses indicam desvio padrão; X^2 : qui-quadrado.
Fonte: Autoria própria (2023)**

De modo geral, os valores dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos pelos ajustes dos modelos foram bons com $R^2 > 0,98$, com destaque para o modelo de pseudo-segunda ordem e Elovich, R^2 de 0,992 e 0,993 e desvio padrão normalizado (Δq_e) de 0,28 e 4,61%, respectivamente (Tabela 42). Dessa forma, estão envolvidas forças de valência do compartilhamento de elétrons entre os íons de fosfato e as superfícies do CC.

Todavia, também foi constatado no ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem, com elevado R^2 (0,987) e baixo valor de Δq_e (0,87%), que pode indicar influência da adsorção física no processo. Neste caso, a ligação do fosfato à superfície do CC envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular.

As quantidades adsorvidas obtidas pelo modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram $0,44 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,54 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Ambos os valores se encontram próximo ao valor experimental ($0,42 \text{ mg g}^{-1}$), indicando concordância entre os valores de q_e experimental e q_e calculado.

Edet e Ifelebuegu (2020) descreveram a adsorção do fosfato (20 mg L^{-1}) em partículas de tijolo (5 g em 0,15 L) utilizando o modelo de Elovich, com R^2 de 0,97, taxa de adsorção de $0,76 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (α) e taxa de dessorção de $5,46 \text{ g mg}^{-1}$ (β) no tempo de equilíbrio de 60 minutos a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

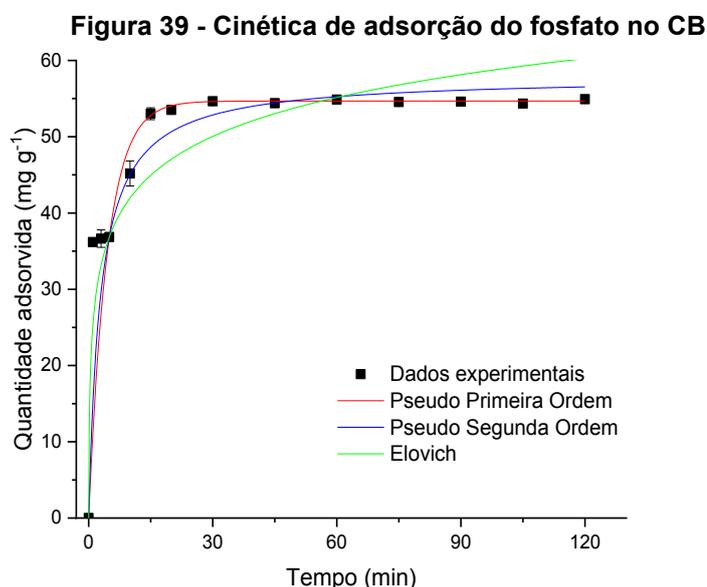
Cabral *et al.* (2021) compararam a adsorção do fosfato (250 mg L^{-1}) em resíduos de cerâmica vermelha sem e com ativação com cal dolomita (3,00 g em 0,045

L). Os autores verificaram quantidades adsorvidas de 1,22 e 3,59 mg g⁻¹, respectivamente, no tempo de equilíbrio de 48 h para ambos os adsorventes. Os dados se ajustaram ao modelo de pseudo-primeira ordem (R² de 0,99), sugerindo que o processo de fisissorção permitiu que as espécies químicas do fosfato e o adsorvente permanecessem intactas. Os autores observaram maior quantidade adsorvida do fosfato no adsorvente ativado com cal quando comparado ao adsorvente sem ativação.

Pela análise dos dados referentes ao qui-quadrado (X²), é possível afirmar que não existem diferenças significativas pela cinética de adsorção do CC em relação as variações testadas.

5.4.2.3 Cimento Branco (CB)

Os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, como apresentado na Figura 39.



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 43 podem ser observados os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Tabela 34 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para adsorção do fosfato em CB

Modelos cinéticos	Parâmetros	CB
Pseudo-primeira ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	54,68 (0,65)
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	0,22 (0,01)
	R^2	0,984
	X^2	0,000229
	$\Delta q_e (\%)$	3,02
Pseudo-segunda ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	57,87 (0,85)
	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,006 ($3,39 \times 10^{-4}$)
	R^2	0,982
	X^2	0,000254
	$\Delta q_e (\%)$	2,98
Elovich	$a (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	216,89 (33,65)
	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	0,135
	R^2	0,955
	X^2	0,006661
	$\Delta q_e (\%)$	4,06

Nota: Valores entre parênteses indicam desvio padrão; X^2 : qui-quadrado.

Fonte: Autoria própria (2023)

A taxa de adsorção aumentou rapidamente nos primeiros 15 minutos, e em seguida se manteve constante até atingir o equilíbrio no tempo de 60 minutos com pH final 11,7 e eficiência de remoção de fosfato de 99,61%. É possível observar que a cinética de adsorção foi rápida e que a adsorção pode ter ocorrido preferencialmente na superfície do adsorvente CB.

Os dados experimentais foram bem ajustados aos modelos cinéticos avaliados, principalmente ao modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com coeficiente de determinação (R^2) de 0,984 e 0,982 e desvio padrão normalizado (Δq_e) de 3,02 e 2,98 %, respectivamente.

A quantidade adsorvida experimental de $54,92 \text{ mg g}^{-1}$ foi próxima ao valor da quantidade adsorvida obtida pelos modelos de pseudo-primeira ordem ($54,68 \text{ mg g}^{-1}$) e pseudo-segunda ordem ($57,87 \text{ mg g}^{-1}$).

Como os valores do coeficiente de determinação foram similares e o desvio padrão normalizado foi baixo para ambos os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, é possível constatar presença da adsorção física e química do fosfato. Assim, a adsorção pode ocorrer tanto em multicamadas quanto em monocamadas no CB.

Com relação aos dados referentes ao qui-quadrado (X^2), é possível afirmar que não existem diferenças significativas pela cinética da adsorção no CB em relação as variações testadas.

Yang *et al.* (2013) estudaram a adsorção do fosfato (10 mg L^{-1}) em pastilhas com mistura de cimento branco, óxido de cálcio, argila, amido de milho e pó de ferro (1 g em $0,05 \text{ L}$). De acordo com os autores, os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 de $0,99$) com capacidade de adsorção de $0,49 \text{ mg g}^{-1}$, no tempo de equilíbrio de 120 minutos.

Yang *et al.* (2017) obtiveram tempo de equilíbrio de 60 minutos na adsorção do fosfato (10 mg L^{-1}) em material granular desenvolvido com cimento branco (1 g em $0,05 \text{ L}$). Os autores sugeriram o ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 de $0,99$) com capacidade de adsorção do fosfato de $0,51 \text{ mg g}^{-1}$. Os autores verificaram a liberação de íons Ca^{2+} na superfície do adsorvente resultando na rápida diminuição da concentração do fosfato em solução. Os precipitados permaneceram aderidos na superfície do material granular, de acordo com as análises de DRX, MEV e EDS.

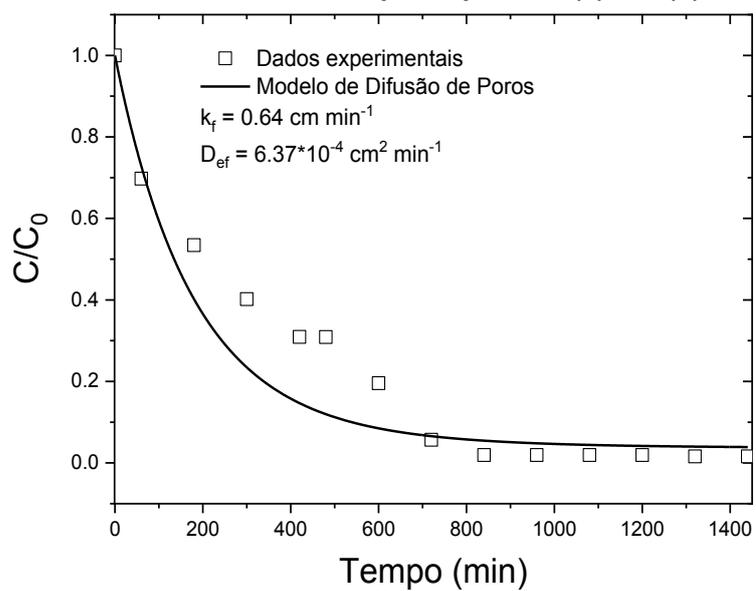
Similarmente, Liu *et al.* (2020) também destacaram que o comportamento da adsorção se baseou na liberação de íons Ca^{2+} do pó de concreto (que possui composição química semelhante à do cimento branco). Os autores observaram hidrólise do adsorvente quando em solução aquosa, liberando grande quantidade de íons Ca^{2+} que permanecem ao redor da superfície do material e reagem com o fosfato. Após a adsorção, Liu *et al.* (2020) verificaram presença do fosfato na superfície do pó de concreto pelas análises de DRX, FTIR e EDS.

Durante o processo de adsorção do fosfato pode ter ocorrido liberação de íons Ca^{2+} na superfície do CB, uma vez que o cimento branco é um adsorvente que possui alto teor de óxido de cálcio ($64,78\%$), como verificado nas análises de FRX.

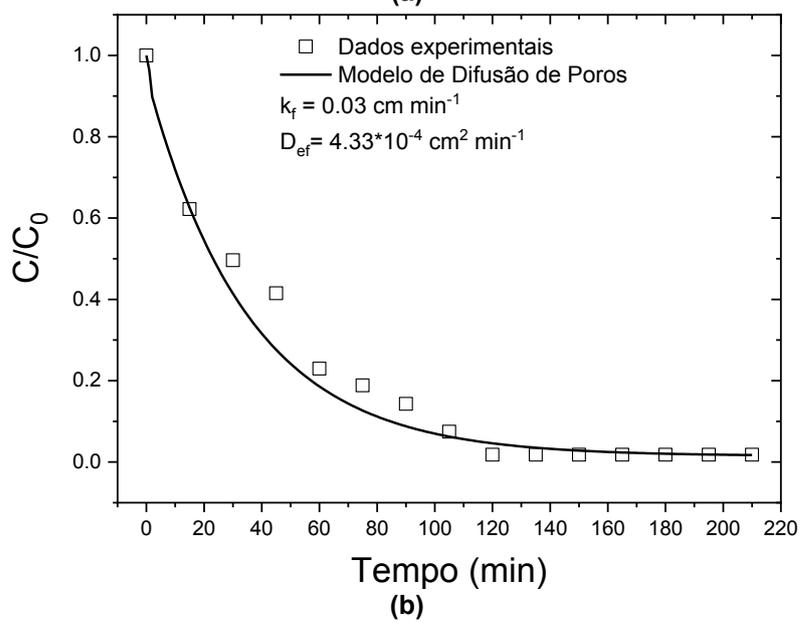
5.4.2.4 Modelo de Difusão de Poros

Na Figura 40 são apresentadas as curvas obtidas nas simulações do modelo de difusão de poros aplicado para estimar a difusão do fosfato no CA, CC e CB.

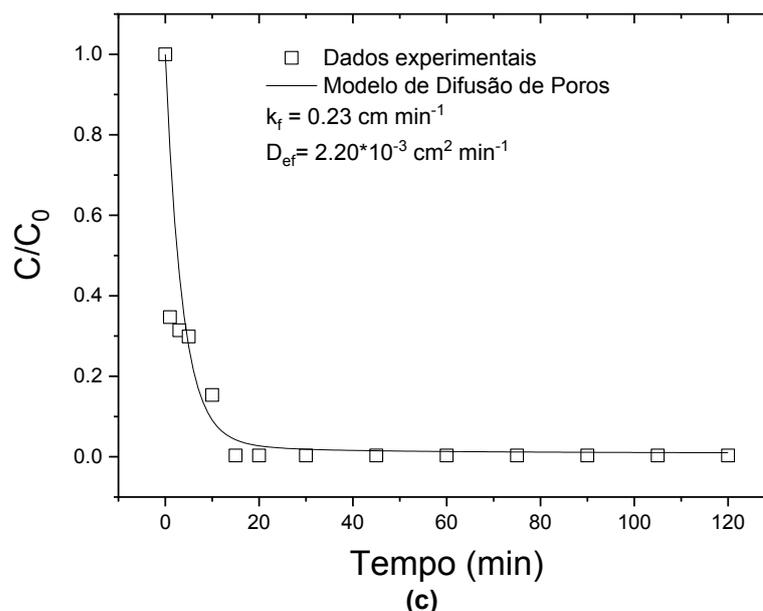
Figura 40 - Modelo de difusão de poros para CA (a), CC (b) e CB (c)



(a)



(b)



Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com os resultados obtidos, observou-se similaridade entre os dados calculados e os dados experimentais, corroborados pelos baixos valores da raiz do erro quadrático médio de 0,0946 para CA, 0,0491 para CC e 0,1193 para CB.

O coeficiente de transferência de massas no filme (k_f) representa a resistência externa a transferência de massa (CANEVESI *et al.*, 2018) e considera que os adsorventes são esferas porosas e possuem uma película encobrindo a partícula (filme) (RUTHVEN, 1984). Os valores obtidos de k_f foram de 0,64, 0,03 e 0,23 cm min^{-1} para CA, CC e CB, respectivamente. O maior valor do k_f observado para CA, quando comparado aos valores de CC e CB, indica maior resistência à transferência de massa através do filme do fluido. Ao comparar os valores do k_f , o CC e CB tem, possivelmente, maior mobilidade para quebrar o filme envolvendo a partícula adsorvente (AN *et al.*, 2019).

De acordo com Nascimento *et al.* (2020), a transferência de massa depende de condições hidrodinâmicas como a agitação no sistema que pode afetar a espessura da camada laminar que envolve a partícula do adsorvente. A agitação na adsorção contribui para diminuição da resistência à película física formada ao redor da partícula. Assim, é possível que a película se torne menor com o aumento da agitação (COONEY, 1998). A menor agitação verificada nos ensaios com CB (113,8 rpm), quando comparada àquela aplicada nos ensaios com CA e CC (150 rpm) pode ter influenciado na menor transferência do fosfato no filme.

Ivanovic *et al.* (2013) relataram que comparações entre valores do k_f obtidos em outros estudos com os adquiridos nesta pesquisa são inviáveis, pois a transferência de massa (o valor de k_f) depende das condições experimentais do sistema adsorvente-adsorvato, bem como do tipo de adsorvente utilizado.

A difusividade efetiva ocorre no interior dos adsorventes e depende de algumas propriedades da matriz porosa, como porosidade e fator de tortuosidade (RUTHVEN, 1984). Os valores do coeficiente efetivo de difusão de poros (D_{ef}) foram de $6,37 \times 10^{-4}$ para CA, $4,33 \times 10^{-4}$ para CC e $2,20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ para CB, ou seja, pode-se dizer que há menor difusividade efetiva no interior do CA quando comparada à do CC e do CB.

Alguns estudos podem ser encontrados na literatura sobre o uso do Modelo de Difusão de Poros na adsorção, como de Luna (2007) e Veloso (2007). Luna (2007) obteve k_f de $0,148 \text{ cm min}^{-1}$ e D_{ef} de $2,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ (concentração de 228 mg g^{-1} ; 25° C) na adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos. Em condições similares, Ahn *et al.* (2005) obtiveram difusividade efetiva de $1,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ e $1,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ na adsorção de pireno e fenatreno, respectivamente, em carvões ativados.

Veloso (2012) obteve k_f de $0,235 \text{ cm min}^{-1}$ e D_{ef} de $0,0071 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ (concentração de $10,37 \text{ mg L}^{-1}$; 30° C) na adsorção de inibidor de incrustação em rocha testemunho do tipo arenito. A autora justifica que os baixos valores encontrados possivelmente indicam que a molécula percorre pequenas distâncias no interior dos poros, pois encontra resistência à transferência de massa.

Ainda são escassos os estudos que trazem o uso do Modelo de Difusão de Poros na adsorção de fosfato em materiais de construção civil, principalmente quando se trata da utilização do concreto aerado autoclavado e cimento branco como adsorvente.

5.4.2.5 Comparações dos estudos cinéticos dos adsorventes

Diferentes tempos de equilíbrio, velocidade de adsorção e quantidades adsorvidas foram observados nos estudos cinéticos de adsorção do fosfato no CA, CC e CB. Estes comportamentos cinéticos distintos têm relação com a natureza físico-química do adsorvente.

Foi observado menor tempo de equilíbrio (1 h) e maior quantidade adsorvida do fosfato ($54,92 \text{ mg g}^{-1}$) nos ensaios cinéticos com o adsorvente CB quando comparado a CA e CC, ainda que o valor da área superficial específica (A_{BET}) do CB tenha sido cerca de 25 vezes menor ($1,59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a dos demais adsorventes.

Todavia, a composição química do CB com alto teor de CaO pode ter potencializado a adsorção do fosfato no CB. Quando o adsorvente CB foi hidrolisado, ou seja, entrou em contato com a solução aquosa, pode ter ocorrido a liberação de íons Ca^{2+} em sua superfície. O Ca^{2+} então reage rapidamente com o fosfato que permanece retido na superfície do adsorvente (YANG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020).

Com relação ao adsorvente CC, o tempo de equilíbrio foi menor e a quantidade adsorvida maior (2,5 h e $0,42 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparado ao CA (22 h e $0,23 \text{ mg g}^{-1}$). Este fato pode ser explicado devido ao CC apresentar maiores valores de porosidade, diâmetro do poro e área superficial específica quando comparado ao CA. Estas características favorecem rápida interdifusão dos íons fosfato através dos poros devido ao aumento da superfície de contato das partículas (DOS REIS *et al.*, 2019).

Além disso a ativação do concreto aerado autoclavado com cimento branco aumentou o teor de cálcio do CC. Assim como observado para CB, a liberação de íons Ca^{2+} na superfície do CC pode ter influenciado na rápida adsorção de fosfato disponível na solução.

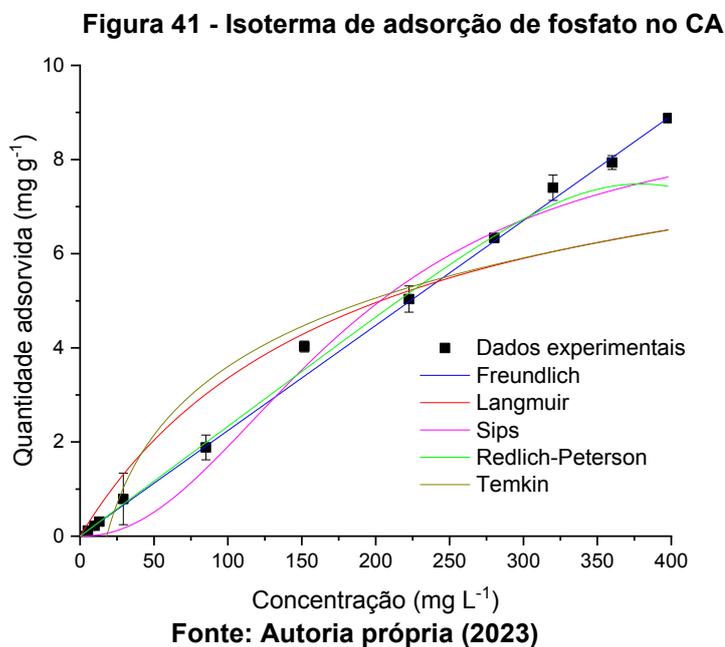
Em relação aos valores de β que se referem à constante de dessorção da equação de Elovich, é possível observar que o CB possui o menor valor ($0,135 \text{ g mg}^{-1}$), seguido do CC ($7,44 \text{ g mg}^{-1}$) e do CA ($15,37 \text{ g mg}^{-1}$). Conforme Vargas *et al.* (2012), valores extremamente baixos da constante de dessorção (como é o caso de CB) indicam irreversibilidade da adsorção, ou seja, a probabilidade de que as moléculas do fosfato voltem para a solução é menor. Este fato pode dificultar o processo de dessorção do fosfato a partir do CB.

5.4.3 Isotermas de adsorção

5.4.3.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Na Figura 41 são apresentadas as isotermas de equilíbrio do fosfato adsorvido no CA nas condições ótimas determinadas pela desejabilidade com concentração de

fosfato de 5 a 400 mg L⁻¹ durante 22 h (tempo de equilíbrio obtido no ensaio cinético) a 24 °C.



Na Tabela 44 podem ser observados os parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Redlich-Peterson.

A isoterma de adsorção experimental apresentou forma linear, classificada como tipo C1 (GILES *et al.*, 1960), indicando que a quantidade adsorvida varia linearmente de acordo com a concentração do adsorvato. Estes resultados confirmam proporcionalidade entre a concentração inicial do fosfato e sua quantidade adsorvida no CA. Assim, quanto maior a concentração inicial do adsorvato, maior será a capacidade de adsorção. Por outro lado, menores quantidades adsorvidas podem ser verificadas em concentrações iniciais de adsorvato mais baixas. Este tipo de isoterma é favorecido em materiais porosos com diferentes graus de cristalinidade.

Comparando os valores dos coeficientes de determinação e do desvio padrão normalizado dos modelos de isotermas (Tabela 44) é possível verificar que o maior valor de R² (0,999) e o menor valor de Δ_{qe} (0,25%) foram obtidos para o modelo de Freundlich. O modelo de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, indicando fisissorção e formação de multicamadas (COONEY, 1999; DOTTO e PINTO, 2011).

Tabela 35 - Parâmetros das isoterma de Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Temkin para adsorção do fosfato no CA

Modelos das isotermas	Parâmetros	CA
Freundlich	n	1,00 (0,71)
	K_F (L mg ⁻¹)	0,023 (0,13)
	R ²	0,999
	Δq_e (%)	0,25
Langmuir	q_{max} / (mg g ⁻¹)	9,50 (0,15)
	K_L (L mg ⁻¹)	0,005 (0,44)
	R_L^*	0,20
	R ²	0,839
	Δq_e (%)	4,48
Sips	q_{max} / (mg g ⁻¹)	9,10 (0,01)
	n	2,15
	K_S (L mg ⁻¹)	0,005 (2,2x10 ⁻⁵)
	R ²	0,967
Redlich-Peterson	Δq_e (%)	1,12
	K_{RP} (L mg ⁻¹)	0,09 (1,31x10 ⁻⁴)
	α_{RP}	2,94 (2,52x10 ⁻¹⁷)
	β_{RP}	0,004 (0,41)
	R ²	0,985
Temkin	Δq_e (%)	1,74
	K_T	0,05 (0,01)
	b_T	0,77 (0,13)
	R ²	0,832
	Δq_e (%)	37,98

Nota: Valores entre parênteses indicam desvio padrão; * = Valores de RL considerando $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$, por ser a concentração inicial mais alta.

Fonte: Autoria própria (2023)

Ainda sobre a isoterma de Freundlich, o valor do parâmetro n (fator heterogeneidade) permite verificar a afinidade entre adsorvato e adsorvente, indicando se a adsorção é favorável ou não. Shinzato et al. (2009), Hadi et al. (2010), Yin e Kong *et al.* (2014) e Leng *et al.* (2015) afirmam que o processo de adsorção pode ser considerado favorável se os valores de n estiverem na faixa de 1 a 10. Neste estudo, a adsorção pode ser considerada favorável, pois o valor de n para CA foi de 1,00.

A capacidade máxima de adsorção detectada experimentalmente foi de 8,87 mg g⁻¹, próxima ao resultado obtido pelo modelo de Sips e Langmuir de 9,10 mg g⁻¹ e 9,50 mg g⁻¹, respectivamente.

O parâmetro de equilíbrio ou fator de separação (R_L) resultou em 0,2, indicando adsorção favorável segundo Ciola (1981), Wu (2007) e Ajmal *et al.* (2018).

O parâmetro β_{RP} resultou em 0,004, indicando que a adsorção do fosfato em CA ocorreu preferencialmente por fisissorção com formação de multicamadas, segundo Febrianto *et al.* (2009), Hameed (2010) e Nascimento *et al.* (2020).

Diferentemente do observado neste estudo, Li *et al.* (2019) obtiveram melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Langmuir (R^2 de 0,98) na adsorção do fosfato em concreto aerado autoclavado revestido com Fe_3O_4 (10 g L^{-1}), obtendo capacidade máxima de adsorção de $0,74 \text{ mg g}^{-1}$, e indicaram adsorção em monocamada.

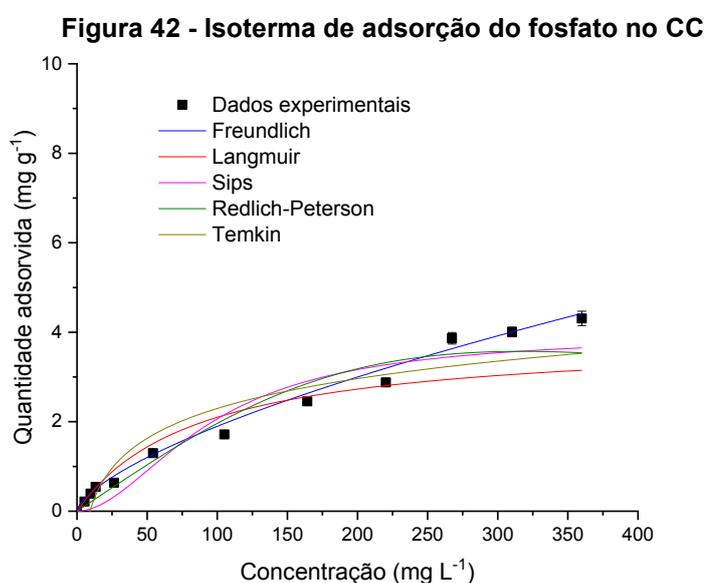
Deng e Wheatley (2018) obtiveram capacidade máxima de adsorção do fosfato de $6,88 \text{ mg g}^{-1}$, utilizando agregados de concreto reciclado (8 g L^{-1}) e verificaram melhor ajuste pelo modelo de Langmuir (R^2 de 0,98).

Wang *et al.* (2014) verificaram melhor ajuste da adsorção do fosfato em cimento (5 g L^{-1}) pelo modelo de Langmuir (R^2 de 0,97) com capacidade máxima de adsorção de $30,96 \text{ mg g}^{-1}$.

Por outro lado, Zha *et al.* (2018) observaram melhor ajuste pelo modelo de Freundlich (R^2 0,97) na adsorção de fosfato em grânulos de cimento e alumínio (2 g L^{-1}), obtendo capacidade máxima de adsorção de $102,98 \text{ mg g}^{-1}$.

5.4.3.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Na Figura 42 são apresentadas as isotermas de adsorção e os ajustes pelos modelos de Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Temkin. As isotermas foram conduzidas nas condições ótimas determinadas pela desejabilidade para o CC, com variação da concentração do fosfato de 5 a 400 mg L^{-1} durante 2,5 h (tempo de equilíbrio obtido no ensaio cinético) a $24 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 45 podem ser observados os parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Temkin.

Tabela 36 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Redlich Peterson para adsorção do fosfato no CC

Modelos das isotermas	Parâmetros	CC
Freundlich	n	1,51 (0,09)
	K_F (L mg ⁻¹)	0,091 (0,01)
	R ²	0,928
	Δq_e (%)	2,12
Langmuir	q_{max} / (mg g ⁻¹)	3,90 (0,01)
	K_L (L mg ⁻¹)	0,012 (3,4x10 ⁻⁴)
	R_L^*	0,20
	R ²	0,957
	Δq_e (%)	1,14
Sips	q_{max} / (mg g ⁻¹)	3,95 (0,01)
	n	1,88 (0,03)
	K_S (L mg ⁻¹)	0,010 (9,96x10 ⁻⁵)
	R ²	0,922
	Δq_e (%)	2,46
Redlich-Peterson	K_{RP} (L mg ⁻¹)	0,04 (1,01x10 ⁻⁴)
	α_{RP}	0,01 (3,74x10 ⁻⁴)
	β_{RP}	0,98 (0,04)
	R ²	0,937
	Δq_e (%)	1,58
Temkin	K_T	0,11 (0,01)
	b_T	1,00 (0,16)
	R ²	0,892
	Δq_e (%)	4,87

Nota: Valores entre parênteses indicam desvio padrão; * = Valores de RL considerando $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$, por ser a concentração inicial mais alta.

Fonte: Autoria própria (2023)

Conforme apresentado na Figura 42 é possível afirmar que a isoterma de adsorção do fosfato no CC pode ser classificada como tipo L4, segundo a classificação de Giles *et al.* (1960).

As isotermas do tipo L são identificadas pela curvatura inicial de seu formato. Quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos, maior a dificuldade da molécula do adsorvato encontrar um local vago para ser preenchido e, esta característica sugere que a adsorção não está orientada verticalmente ou que não há forte competição do solvente (GILES *et al.*, 1960).

De acordo com Giles, Smith e Huitson (1974), a isoterma do tipo L4, observada para CC, compreende a formação de uma segunda monocamada completa. Esta monocamada não se desenvolve na superfície do adsorvente, mas na atração com a monocamada que é formada pelas próprias moléculas do adsorvato, com energia de ativação diferente da primeira camada e orientação particular. As

forças que geram a segunda camada e outras são mais fracas do que as que formam a primeira camada.

Como observado na Figura 42, a ocorrência de um segundo *plateau*, que é característico da isoterma tipo L4 representa a saturação da segunda monocamada (GILES et al., 1960).

Os dados experimentais se ajustaram principalmente aos modelos de Langmuir (R^2 de 0,957 e $\Delta q_e = 1,14\%$) e Redlich-Peterson (R^2 de 0,937 e $\Delta q_e = 1,58\%$), com maior valor do coeficiente de determinação e menor valor de desvio padrão normalizado. O resultado de capacidade máxima de adsorção para a isoterma de Langmuir foi de $3,90 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto para a isoterma de Sips foi de $3,95 \text{ mg g}^{-1}$, resultados próximos ao obtido experimentalmente de $4,31 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 45).

Além do melhor ajuste pelo modelo de Langmuir, que indica ocorrência de adsorção química, o modelo de Redlich-Peterson também revelou que a adsorção do fosfato no CC se aproxima da quimissorção, uma vez que o valor do parâmetro β_{RP} tende a 1 ($\beta_{RP} = 0,98$) (FEBRIANTO et al., 2009; FOO e HAMEED, 2010; NASCIMENTO et al., 2020).

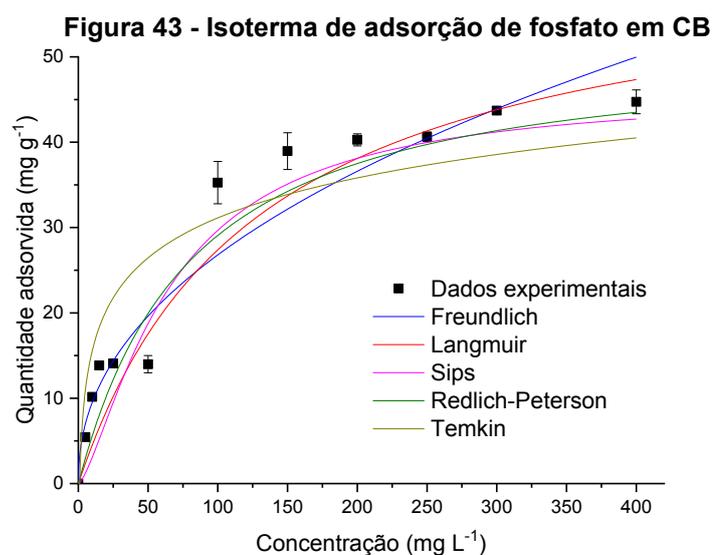
A viabilidade da adsorção do fosfato foi confirmada, pois o valor de R_L (parâmetro utilizado no modelo de Langmuir) foi de 0,20, indicando adsorção favorável no CC (WU, 2007; AJMAL et al., 2018).

O valor do parâmetro n (fator heterogeneidade) da isoterma de Freundlich indicou boa afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente, pois este assumiu o valor de 2,90, ou seja, está na faixa de 1 a 10 (SHINZATO et al. 2009; YIN E HADI et al., 2010; KONG et al., 2014; LENG et al., 2015).

Poucos estudos tem sido reportados na literatura sobre a utilização de resíduos de construção para ativar e potencializar a adsorção em outros resíduos de construção, como é o caso deste estudo. Cabral et al. (2021) verificaram ajuste da adsorção do fosfato (5 a 250 mg L^{-1}) pelos modelos de Freundlich (R^2 de 0,99), Langmuir (R^2 de 0,99) e Sips (R^2 de 0,99) com capacidade máxima experimental de $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ e concluíram que a adsorção ocorreu tanto pelo processo de fisissorção quanto de quimissorção na cerâmica vermelha pré-ativada com cal dolomítica ($66,6 \text{ g L}^{-1}$).

5.4.3.3 Cimento Branco (CB)

As isotermas de adsorção do fosfato no CB e os ajustes previstos pelos modelos de Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Temkin são apresentadas na Figura 43 para as condições ótimas determinadas pela desejabilidade no tempo de equilíbrio de 1 h e variação de concentração do fosfato de 5 a 400 mg L⁻¹ a 24 °C.



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 46 podem ser observados os parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Temkin.

É possível observar que a isoterma da adsorção do fosfato no CB pode ser classificada como sendo do tipo H4, segundo a classificação de Giles *et al.* (1960).

As isotermas do tipo “H” são consideradas um caso especial das isotermas do tipo “L”, pois há afinidade tal entre adsorvato e adsorvente, que, em soluções diluídas o adsorvato é completamente adsorvido ou não é possível estimar a quantidade máxima da substância em solução (GILES *et al.*, 1960).

Neste caso, há uma forte interação entre o fosfato e o CB, uma vez que os sítios ativos são preenchidos rapidamente e então, o equilíbrio é alcançado em curto período de tempo, de 60 min.

Tabela 37 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin e Redlich Peterson para adsorção do fosfato no CB

Modelos das isotermas	Parâmetros	CB
Freundlich	n	2,22 (0,08)
	K_F (L mg ⁻¹)	3,379 (0,26)
	R ²	0,988
	Δq_e (%)	2,02
Langmuir	q_{max} / (mg g ⁻¹)	59,53 (0,12)
	K_L (L mg ⁻¹)	0,008 (3,81x10 ⁻⁴)
	R_L^*	0,20
	R ²	0,973
	Δq_e (%)	2,26
Sips	q_{max} / (mg g ⁻¹)	46,10 (0,21)
	n	1,40 (0,02)
	K_S (L mg ⁻¹)	0,015 (2,00x10 ⁻⁴)
	R ²	0,908
Redlich-Peterson	Δq_e (%)	2,55
	K_{RP} (L mg ⁻¹)	0,62 (0,01)
	α_{RP}	0,01 (1,11x10 ⁻⁴)
	β_{RP}	1,02 (2,47x10 ⁻⁴)
	R ²	0,993
Temkin	Δq_e (%)	1,83
	K_T	1,00 (0,01)
	b_T	0,54 (0,20)
	R ²	0,858
	Δq_e (%)	3,03

Nota: Valores entre parênteses indicam desvio padrão; * = Valores de R_L considerando $C_0 = 400$ mg L⁻¹, por ser a concentração inicial mais alta.

Fonte: Autoria própria (2023)

Foi constatado bom ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais (Tabela 46), com elevados valores dos coeficientes de determinação e baixos valores de desvio padrão normalizado, principalmente no que concerne o modelo de Redlich-Peterson (R² de 0,993 e $\Delta q_e = 1,83\%$), modelo de Freundlich (R² de 0,988 e $\Delta q_e = 2,02\%$) e modelo de Langmuir (R² de 0,973 e $\Delta q_e = 2,26\%$). Os resultados da capacidade máxima de adsorção dos modelos de Langmuir e Sips foram de 59,53 mg g⁻¹ e 46,10 mg g⁻¹, valores próximos ao obtido experimentalmente de 44,73 mg g⁻¹.

Apesar do bom ajuste obtido pelo modelo de Freundlich, que indica a ocorrência de adsorção física em CB, o modelo de Redlich-Paterson revelou que a adsorção de fosfato em CB também se aproxima da quimissorção, uma vez que o valor do parâmetro β_{RP} tende a 1 ($\beta_{RP} = 1,02$) (FEBRIANTO *et al.*, 2009; FOO e HAMEED, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Dessa forma, possivelmente, a adsorção do fosfato no CB envolveu principalmente a adsorção química com possibilidade de influência da adsorção física.

Na adsorção química são verificadas ligações bem mais fortes do que na adsorção física, por se tratarem de novas ligações resultantes essencialmente da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. A adsorção física envolve a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolvendo uma interação relativamente fraca devido às forças de Van der Waals (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O valor do parâmetro n (fator heterogeneidade) de 2,22 da isoterma de Freundlich indicou boa afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente, ou seja, está na faixa de 1 a 10 de acordo com Leng *et al.* (2015), Shinzato *et al.* (2009), Yin e Kong *et al.* (2014) e Hadi *et al.* (2010).

O valor de R_L (parâmetro utilizado no modelo de Langmuir) foi de 0,20, indicando adsorção favorável e confirmando a viabilidade da adsorção do fosfato no CB, segundo Wu (2007) e Ajmal *et al.* (2018).

Yang *et al.* (2017) constataram que os dados experimentais da adsorção do fosfato (5 a 50 mg L⁻¹) em grânulos de cimento branco (0,2 g em em 0,05 L), em pH inicial de 7,0 a 25 °C, se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich (R^2 de 0,990), caracterizando o processo de adsorção em multicamadas com diferente distribuição energética dos sítios de adsorção.

Além disso, essa observação pode ser confirmada pela influência das diferentes afinidades entre fosfato e óxidos metálicos presentes nos grânulos do cimento branco. A capacidade máxima de adsorção obtida a partir do modelo de Langmuir foi de 4,39 mg g⁻¹, similar ao valor experimental de 4,01 mg g⁻¹.

5.4.3.4 Comparações dos estudos de isoterma dos adsorventes

Diferentes tipos de adsorção (física e química) foram observados para os materiais adsorventes. Para o concreto aerado autoclavado, a adsorção física do fosfato foi predominante. Para o concreto aerado autoclavado ativado, a adsorção química prevaleceu, caracterizando ligações mais fortes. Neste caso, pode haver influência da ativação do adsorvente com cimento branco, pois este apresentou predominância da adsorção química do fosfato com possível influência da fisissorção quando testado isoladamente.

Diferentes valores de K_F foram obtidos para CA, CC e CB de 0,023, 0,091 e 3,379 L mg⁻¹, respectivamente, no ajuste pelo modelo de Freundlich. De acordo com

Rocha (2012b), é possível relacionar a medida de distribuição do equilíbrio entre as fases sólida e líquida, caracterizando relação diretamente proporcional entre a capacidade de adsorção e o valor de K_F . Esta afirmação fica evidente neste estudo, uma vez que o CB apresentou o maior valor de K_F ($3,379 \text{ L mg}^{-1}$) e maior capacidade de adsorção ($q_e = 44,73 \text{ mg g}^{-1}$; experimental).

A constante K_L do modelo da isoterma de Langmuir é dependente da massa molar do adsorvato, tempo, temperatura do sistema e do número de espaços elementares por m^2 da superfície do adsorvente (número de moléculas que foram adsorvidas não pode ser maior que o número de sítios ativos, exceto quando formam-se camadas adicionais). Assim, quanto maior o valor de K_L , maior será a força de interação na adsorção (DÁVILA, 2016). Portanto, provavelmente, CC possui interações mais fortes entre adsorvato e adsorvente em comparação aos outros adsorventes por apresentar o maior valor de K_L ($0,012 \text{ L mg}^{-1}$).

Em relação às capacidades máximas de adsorção é válido salientar que cada estudo apresenta resultados divergentes e individuais, uma vez que, vários aspectos influenciam no processo de adsorção, como o adsorvente utilizado e a dosagem (massa de adsorvente por volume de solução). Considerando este fato, as capacidades máximas de adsorção experimentais foram obtidas para o CB ($44,73 \text{ mg g}^{-1}$), seguido do CA ($8,87 \text{ mg g}^{-1}$) e CC ($4,30 \text{ mg g}^{-1}$).

Para efeitos de comparação, na Tabela 47 são apresentados estudos anteriores com os melhores ajustes por modelos de isotermas na adsorção do fosfato em resíduos de construção civil à base de concreto e subprodutos, com suas respectivas capacidades máximas de adsorção experimentais ($q_{\text{máx,exp}}$) e calculadas ($q_{\text{máx}}$).

Tabela 38 - Estudos isotérmicos de adsorção de fosfato em diferentes adsorventes oriundos de resíduos de construção civil

Adsorventes	q_{max,exp} (mg g⁻¹)	Modelo de Isoterma	q_{max} (mg g⁻¹)	R²	Referência
CA	8,87	Freundlich	9,10	0,97	Este estudo
CC	4,30	Langmuir	3,90	0,96	Este estudo
CB	44,73	Redlich-Peterson	59,53	0,99	Este estudo
Resíduo de pó de concreto	4,96	-	4,98*	0,96	Liu et al. (2020)
Cerâmica vermelha	2,11	Langmuir	2,27	0,99	Cabral et al. (2021)
Cerâmica vermelha ativada quimicamente	4,10	Sips	12,90	0,99	Cabral et al. (2021)
Cerâmica vermelha ativada termo quimicamente	4,40	Sips	22,28	0,99	Cabral et al. (2021)
Bases de cimento e materiais cimentícios alternativos	-	Langmuir	30,96	0,96	Wang et al. (2014)
Concreto triturado reciclado	-	Langmuir	6,88	0,98	Deng e Wheatley (2018)
Resíduos de construção e demolição	-	Liu	24,04	0,99	Dos Reis et al. (2019)
Resíduos de construção e demolição tratados termicamente	-	Liu	57,64	0,99	Wang (2017)
Grânulos de cimento branco	4,01	Freundlich	4,39	0,97	Dos Reis et al. (2019)
Concreto aerado autoclavado triturado revestido com Fe ₃ O ₄	0,51	Langmuir	0,744	0,82	Li et al. (2019)
Agregados cerâmicos	-	Langmuir	7,24	0,97	Dai and Hu (2017)
Escória de aço	-	Langmuir	20,40	0,99	Wu et al. (2021)
Sílica expandida	-	Langmuir	4,07	0,86	Wu et al. (2021)
Zeólitas	-	Langmuir	0,12	0,97	Wang et al. (2016)
Cinzas volantes	-	Langmuir	10,70	0,94	Wang et al. (2016)
Argila calcinada fina	1,24	Langmuir	0,46	0,96	White et al. (2011)
Grânulos de cimento e alumínio	102,98	Freundlich	127,00		Zha et al. (2018)

Nota: - dados não reportados pelos autores; *Modelo de Yoon Nelson; q_{max,exp} = capacidade máxima de adsorção experimental (mg g⁻¹); q_{max} = capacidade máxima de adsorção calculada (mg g⁻¹); R² = coeficiente de determinação.

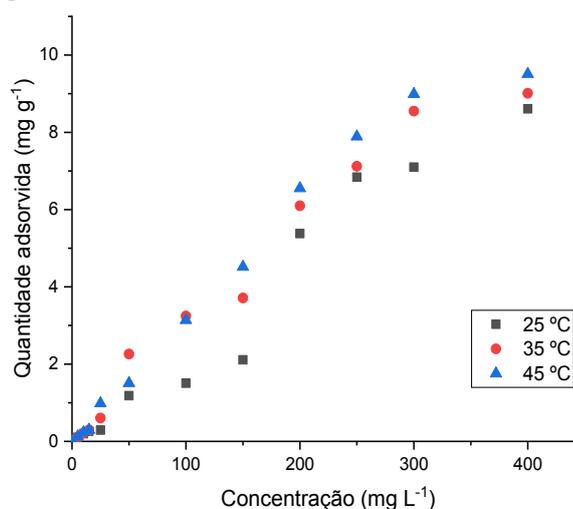
Fonte: Autoria própria (2023)

5.4.4 Termodinâmica de adsorção

5.4.4.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Na Figura 44 é apresentada a variação da quantidade adsorvida do fosfato no CA a 25 °C, 35 °C e 45 °C na condição ótima (massa 4,33 g, granulometria 7,44 mm e pH 6,35) e no tempo de contato de 22 h (determinado nos ensaios cinéticos).

Figura 44 - Termodinâmica de adsorção de fosfato em CA



Fonte: Autoria própria (2023)

Por meio dos dados obtidos foi possível verificar a condição que resultou em melhor ajuste termodinâmico. A maior quantidade adsorvida está relacionada ao aumento da temperatura, uma vez que as capacidades máximas de adsorção foram de 8,61, 9,01 e 9,52 mg g⁻¹ para 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente. Portanto, percebe-se que a temperatura influenciou na capacidade máxima de adsorção do adsorvente, o que foi relatado por Ajmal *et al.* (2018) que atribuíram o aumento da capacidade de adsorção de fósforo ao aumento da temperatura.

Na Tabela 48 são resumidos os dados e os valores dos parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°). Para verificar o melhor ajuste termodinâmico foi analisado o coeficiente de determinação (R^2) e a quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}}$) obtida a partir da equação linear da curva de $\ln(K_D)$ versus $1/T$.

Tabela 39 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do fosfato no CA

Parâmetros termodinâmicos		CA
$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		-91,71
$\Delta S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$		350,20
R^2		0,95
$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	25 °C	-196,08
	35 °C	-199,58
	45 °C	-203,08

Fonte: A autoria própria (2023)

O valor negativo de entalpia (ΔH°) (-91,71 kJ mol⁻¹) indica natureza exotérmica favorável para adsorção do fosfato no CA. Neste caso, a influência da fisissorção é corroborada pelo $\Delta H^\circ < 50$ kJ mol⁻¹, classificado por Worch (2021) como possível ligação fraca entre adsorvato e adsorvente (Tabela 47).

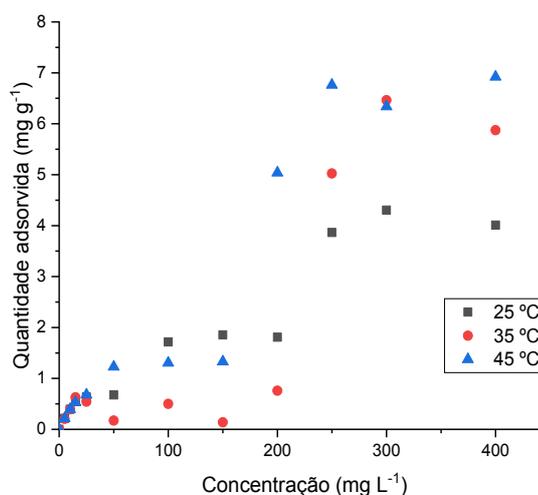
O valor positivo de entropia (ΔS°) (350,20 J mol⁻¹ K⁻¹) indica aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante a adsorção e afinidade entre o adsorvato e adsorvente, conforme relatado por Deng e Wheatley (2018) e Chen (2012).

Os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG°) sugerem adsorção espontânea do adsorvato no adsorvente, como observado por Deng e Wheatley (2018), Cabral *et al.* (2021) e Ajmal *et al.* (2018). Além disso, os valores da ΔG° diminuíram com o aumento da temperatura (25 a 45 °C), sugerindo aumento da capacidade de adsorção, conforme verificado nos dados experimentais (de 8,61 para 9,52 mg g⁻¹). O aumento dos valores negativos da ΔG° sugere adsorção favorável, como reportado por Hong *et al.* (2020).

A adsorção do fosfato no CA pode ser considerada processo espontâneo, pois $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$ e $\Delta G^\circ < 0$, conforme descrito por Doke e Khan (2013), Singh *et al.* (2018) e Cabral *et al.* (2021).

5.4.4.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os resultados dos ensaios do equilíbrio termodinâmico da adsorção do fosfato no CC são apresentados na Figura 45 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C. Os ensaios foram realizados na condição ótima encontrada (massa de 1,2 g e pH 6,53) e no tempo de contato de 2,5 h (determinado nos ensaios cinéticos).

Figura 45 - Termodinâmica de adsorção do fosfato no CC

Fonte: Autoria própria (2023)

A maior quantidade adsorvida está relacionada ao aumento da temperatura, uma vez que as capacidades máximas de adsorção foram de 4,01, 6,46 e 6,92 mg g⁻¹ para 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente. Portanto, verifica-se relação proporcional entre o aumento da temperatura e o aumento da capacidade de adsorção do fosfato, como também observado por Ajmal *et al.* (2018).

Na Tabela 49 são resumidos os dados e os valores dos parâmetros ΔG° , ΔH° e ΔS° . Para verificar o melhor ajuste termodinâmico foi analisado o coeficiente de determinação (R^2) e a quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}}$) obtida a partir da equação linear da curva de $\ln(K_D)$ versus $1/T$.

Tabela 40 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fosfato em CC

Parâmetros termodinâmicos		CC
$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		-25,13
$\Delta S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$		113,35
R^2		0,86
$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	25 °C	-58,92
	35 °C	-60,06
	45 °C	-61,19

Fonte: Autoria própria (2023)

O valor negativo da entalpia (ΔH°) (-25,13 kJ mol⁻¹) indica natureza exotérmica favorável da adsorção do fosfato no CC. Assim, como $\Delta H^\circ < 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, há influência da fisissorção no processo de adsorção, de acordo com Worch (2021).

O valor positivo da entropia (ΔS°) ($113,35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indica afinidade entre fosfato e CC e o aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante a adsorção, conforme também relatado por Deng e Wheatley (2018) e Chen (2012).

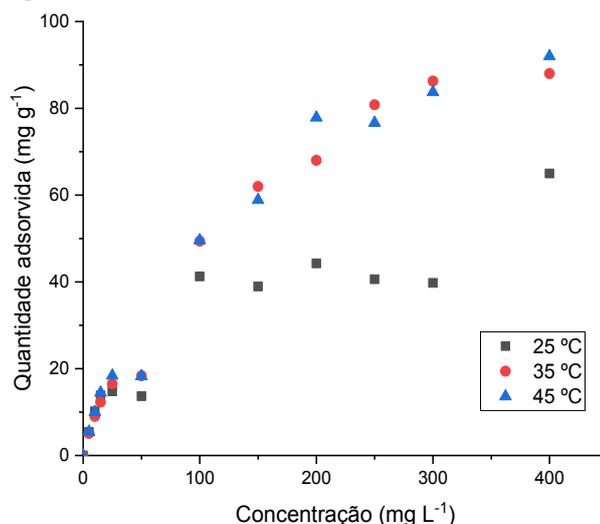
Os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG°) sugerem adsorção espontânea do fosfato no CC como também observado por Deng e Wheatley (2018), Cabral *et al.* (2021) e Ajmal *et al.* (2018). Os valores da ΔG° diminuíram com o aumento da temperatura (25 para 45 °C), sugerindo aumento da capacidade de adsorção, conforme verificado nos dados experimentais (de 4,01 para 6,92 mg g^{-1}). De acordo com Hong *et al.* (2020), o aumento dos valores negativos da ΔG° sugere adsorção favorável do adsorvato no adsorvente.

A adsorção do fosfato no CC pode ser considerada processo espontâneo, pois $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$ e $\Delta G^\circ < 0$, conforme reportado por Doke e Khan (2013), Singh *et al.* (2018) e Cabral *et al.* (2021).

5.4.4.3 Cimento Branco (CB)

Os ensaios termodinâmicos de adsorção do fosfato no CB foram realizados na condição ótima verificada anteriormente (massa do adsorvente de 0,05 g, pH 7,5 e agitação de 113,5 rpm), tempo de contato de 1 h (determinado nos ensaios cinéticos), nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C (Figura 46).

Figura 46 - Termodinâmica de adsorção do fosfato no CB



Fonte: Autoria própria (2023)

É possível constatar na Figura 46 que a maior quantidade adsorvida está relacionada ao aumento da temperatura, uma vez que as capacidades máximas de adsorção foram de 64,02, 88,21 e 92,04 mg g⁻¹ para 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente.

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) são apresentados na Tabela 50.

Tabela 41 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do fosfato no CB

Parâmetros termodinâmicos		CB
$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		-24,67
$\Delta S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$		129,39
R^2		0,92
$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	25 °C	-38,57
	35 °C	-39,86
	45 °C	-41,16

Fonte: A autoria própria (2023)

O valor negativo da entalpia (ΔH°) (-24,67 kJ mol⁻¹) sugere natureza exotérmica favorável da adsorção do fosfato no CB com possíveis ligações fracas entre adsorvato e adsorvente, pois $\Delta H^\circ < 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, conforme Worch (2021).

Em relação à entropia (ΔS°), o valor positivo (129,39 J mol⁻¹ K⁻¹) indica aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante a adsorção e afinidade entre fosfato e CB, conforme também relatado por Deng e Wheatley (2018) e Chen (2012).

Os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG°) sugerem adsorção espontânea do fosfato no CB, como também observado por Deng e Wheatley (2018), Cabral *et al.* (2021) e Ajmal *et al.* (2018). Os valores da ΔG° diminuíram com o aumento da temperatura (25 para 45 °C), indicando aumento da capacidade de adsorção, conforme verificado nos dados experimentais (de 64,02 para 92,04 mg g⁻¹). O aumento dos valores negativos da ΔG° sugere adsorção favorável, como reportado por Hong *et al.* (2020).

A adsorção do fosfato no CB pode ser considerada processo espontâneo, pois $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$ e $\Delta G^\circ < 0$, conforme descrito por Doke e Khan (2013), Singh *et al.* (2018) e Cabral *et al.* (2021).

5.4.4.4 Comparação da termodinâmica dos adsorventes

De modo geral, observou-se comportamento semelhante nos ensaios termodinâmicos de adsorção do fosfato nos materiais adsorventes.

Os valores de ΔG° resultaram negativos, evidenciando que a adsorção do fosfato no CA, CC e CB é um processo espontâneo. Com o aumento da temperatura, verificou-se aumento na espontaneidade do processo, uma vez que os valores da variação da energia de Gibbs também aumentam.

Os valores negativos da ΔH° atestam que o processo é exotérmico e os valores positivos da ΔS° indicam alto grau de desordem das moléculas do adsorvato. Além disso, os valores de reação da ΔH° inferiores a 50 kJ mol^{-1} indicam que o processo de adsorção predominante é físico para CA, CC e CB (SINGH *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2020; WORCH, 2021).

Cabral *et al.* (2021) também verificaram valores negativos da entalpia ($\Delta H^\circ = -159,75, -108,59$ e $-102,89 \text{ kJ mol}^{-1}$) e valores positivos da entropia ($\Delta S^\circ = 550, 388,62$ e $364,18 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) na adsorção de fosfato em resíduos cerâmicos vermelhos, não modificados e pré-ativados química e termoquimicamente. Os autores classificaram a adsorção como de natureza exotérmica, com alta afinidade entre adsorvato e adsorventes e com tendência a fisissorção. Além disso, os resultados da variação da energia livre de Gibbs indicaram espontaneidade do processo.

Edet e Ifeleburgu (2020) observaram valores negativos da entalpia ($\Delta H^\circ = -0,139 \text{ kJ mol}^{-1}$) e da energia livre de Gibbs e valores positivos da entropia ($\Delta S^\circ 1,53 \times 10^{-1} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) na adsorção de fosfato em resíduos de tijolos reciclados. Os autores concluíram que o processo foi espontâneo, de natureza exotérmica com ocorrência da fisissorção.

Por outro lado, Ajmal *et al.* (2018) obtiveram $\Delta H^\circ = 28,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = 102,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ na adsorção de fósforo em argila ferrihidrita, indicando processo adsortivo endotérmico com desordem das moléculas do adsorvato. Os valores da energia livre de Gibbs foram de $-0,89, -2,41, -3,57, -4,60$ e $-4,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ nas temperaturas de $15, 25, 35, 45$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, sugerindo processo espontâneo.

Zha *et al.* (2018) estudaram o comportamento termodinâmico da adsorção do fosfato em grânulos de cimento e alumínio e obtiveram $\Delta H^\circ = 42,70 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 154,10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\Delta G^\circ = -4,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta G^\circ = -1,76 \text{ kJ}$

mol⁻¹ na temperatura de 4 °C. Os autores concluíram que a adsorção foi endotérmica, favorável e espontânea.

5.4.5 Análise de cálcio (Ca²⁺)

Na Tabela 51 é apresentada a concentração do Ca²⁺ disponível em solução após os tratamentos com CA, CC e CB e seus respectivos brancos (sem presença do fosfato).

Tabela 42 - Concentrações de cálcio em CA, CC e CB.

Amostras		Concentração de Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)
CA	Branco	83,96 (6,9 x 10 ⁻²)
	Tratamento	80,48 (8,8 x 10 ⁻²)
CC	Branco	68,70 (4,2 x 10 ⁻²)
	Tratamento	57,24 (4,3 x 10 ⁻²)
CB	Branco	112,20 (9,0 x 10 ⁻²)
	Tratamento	58,50 (9,0 x 10 ⁻³)

Nota: Condições operacionais: CA – massa: 4,3 g, volume 0,1 L, 22 h, pH 6,35; CC – massa: 1,2 g, volume 0,05 L, 150 min, pH 6,53; CB – massa: 0,05 g, volume 0,05 L, 60 min, pH 7,50. Tratamento: solução de fosfato (10 mg L⁻¹) + adsorvente; Branco: água destilada + adsorvente. Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com Liu *et al.* (2020), o aumento na quantidade do Ca²⁺ liberado em solução está relacionado ao aumento do pH devido à hidrólise que ocorre quando os adsorventes entram em contato com a solução. O aumento do pH promove a formação de compostos Ca-PO₄, resultando no aumento da capacidade de ligação.

Yin e Kong (2014) também relataram que substâncias reativas de cálcio incluindo óxido de cálcio e hidróxido de cálcio podem rapidamente liberar Ca²⁺ na solução que reage com o fosfato e forma vários precipitados de Ca-P, tais como fosfato de cálcio amorfo, fosfato dicálcico di-hidratado, fosfato octacálcico, hidroxiapatita, dentre outros (RENMAN e RENMAN, 2012; CLAVEAU-MALLET *et al.*, 2013; WENDLING *et al.*, 2013).

Como visto anteriormente, o pH ótimo da adsorção foi 6,35 para CA, 6,53 para CC e 7,50 para CB. Nesse caso, o maior valor do pH (7,5) e a maior quantidade de fosfato adsorvido (54,92 mg g⁻¹) observado para CB, podem estar relacionados à capacidade de liberação do Ca²⁺ pelo CB em solução (112,20 mg L⁻¹), resultando em maior capacidade de ligação do fosfato.

Após a adsorção do fosfato no CA, CC e CB houve diminuição de 4,1%, 16,7% e 47,9% do Ca²⁺, respectivamente, disponível em solução, que pode estar relacionada

à precipitação de compostos Ca-PO₄, principalmente nos ensaios com CB, além de interações físicas e químicas entre a superfície dos adsorventes e ânions de fosfato, como previamente indicado por Liu *et al.* (2020).

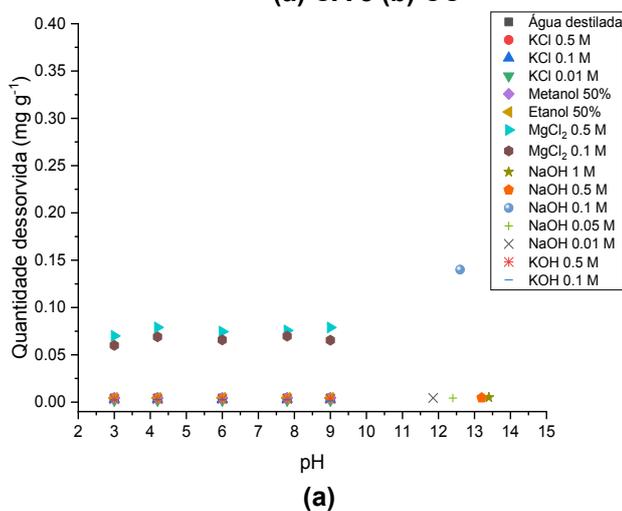
5.4 Processos de dessorção

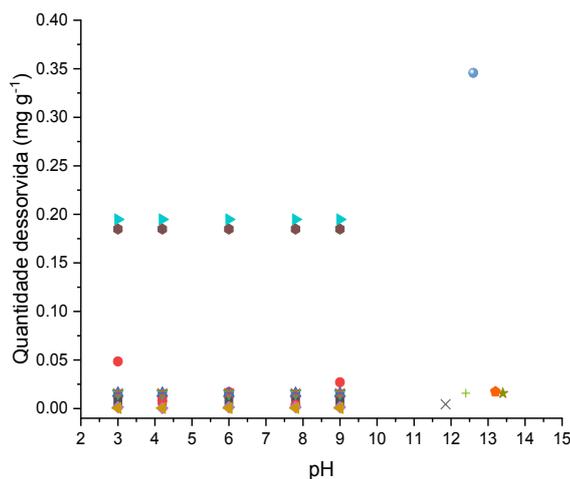
Os ensaios de dessorção foram realizados para cada um dos adsorventes estudados. Inicialmente, os adsorventes foram mergulhados em solução de fosfato com concentração de 10 mg L⁻¹ nas melhores condições e tempos de contato verificados anteriormente nos ensaios de adsorção com CA (massa 4,33 g; granulometria 7,44 mm e pH 6,35), CC (massa 1,2 g e pH 6,53) e CB (massa 0,05 g; agitação 113,5 rpm e pH 7,5). Após a saturação, a quantidade de fosfato adsorvida foi determinada e os adsorventes foram acondicionados na estufa a 60 °C durante 24 horas para secagem. Em seguida, iniciaram-se os ensaios de dessorção, em batelada e duplicata.

5.5.1 Determinação do regenerante e efeito do pH na dessorção

Inicialmente foi determinada a solução que obteve melhor desempenho na transferência do fosfato adsorvido nos adsorventes para a solução aquosa. Na Figura 47 são apresentados os resultados dos ensaios de dessorção para CA e CC.

Figura 47 - Efeito dos regenerantes e de seus diferentes pH na dessorção do fosfato de (a) CA e (b) CC





(b)

Fonte: A autoria própria (2023)

O potencial de dessorção é definido como a razão de fósforo desorvido sobre o fósforo total adsorvido pelos adsorventes (LALLEY *et al.*, 2016). Para o CA e CC foi possível constatar que a melhor condição de dessorção foi observada para o regenerante hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M) em pH da solução 12,6, atingindo os maiores valores de quantidade de fósforo desorvido de 0,14 mg g⁻¹ (eficiência de 62,6%) e 0,34 mg g⁻¹ (eficiência de 43,0%), respectivamente.

Ajmal *et al.* (2018) testaram água destilada e soluções de NaOH (0,01 a 1 M) para regeneração do fósforo em óxidos de ferro (ferrihidrita, magnetita e goethita) no tempo de ensaio de 1 h. Os autores verificaram maior porcentagem de dessorção de fósforo utilizando NaOH 1 M (75%) e menor porcentagem de dessorção (10%) utilizando água destilada.

Cabral *et al.* (2021) analisaram solução de NaOH (1,0 M) para dessorção de fósforo em cerâmica vermelha sem ativação, com ativação química e com ativação termoquímica no tempo de contato de 48 h. Os autores obtiveram eficiências de dessorção de 92, 17 e 14% em cerâmica vermelha sem ativação, com ativação química e com ativação termoquímica, respectivamente.

Zhang e Fu (2020) testaram água (da chuva) para regeneração de fósforo em concreto aerado no tempo de contato de 48 h e observaram eficiência de dessorção de 5%. Deng e Wheatley (2018) obtiveram resultados semelhantes, de 4 a 7%, testando água (destilada) para dessorção de fósforo em concreto triturado reciclado no tempo de contato de 24 h.

Lalley *et al.* (2016) verificaram a eficiência de dessorção de fósforo em goethita modificada utilizando NaOH (0,05 e 0,1 M) como solução regenerante. Os

autores verificaram que a dessorção de fosfato com NaOH 0,05 M variou de 30 a 67%, e aumento da porcentagem de dessorção para 60-80% ao utilizarem solução de NaOH 0,1 M. Diante disso, foi possível constatar que o aumento da concentração do NaOH aumentou a porcentagem de dessorção de fosfato.

Os resultados dos testes de dessorção para o cimento branco (CB) não são apresentados, pois o material não demonstrou transferência de fosfato para a solução aquosa. As análises do fosfato remanescente (método do ácido ascórbico) na solução após os ensaios de dessorção apresentaram concentrações abaixo da curva de calibração do fosfato para todos os regenerantes nos pHs testados.

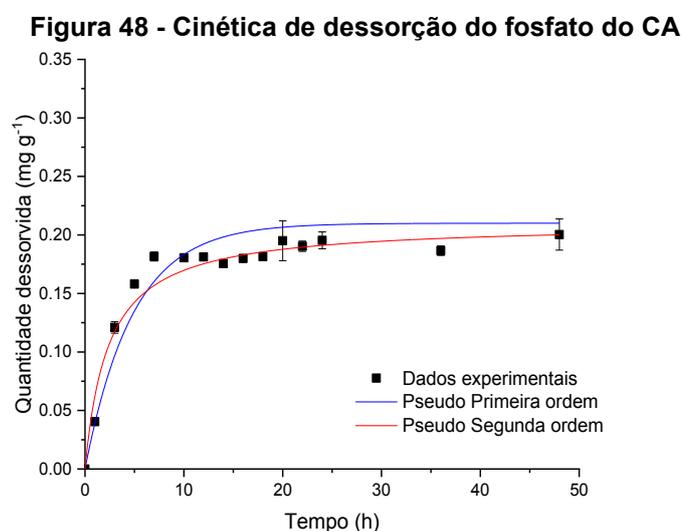
Este comportamento corrobora os melhores resultados obtidos no processo de adsorção do fosfato do CB, indicando influência de interações químicas no processo de adsorção. Além disso, os estudos de adsorção também sugeriram a irreversibilidade do processo.

Dessa forma, não foi possível construir o gráfico da dessorção do fosfato do CB como apresentado para os demais adsorventes e nem realizar os ensaios de cinética, isoterma e termodinâmica de dessorção para CB.

5.5.2 Cinética de dessorção

5.5.2.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

O comportamento da cinética de dessorção do fosfato do CA utilizando NaOH 0,1 M como solução regenerante pode ser observado na Figura 48.



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 52 podem ser observados os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 43 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para dessorção do fosfato do CA

Modelos cinéticos	Parâmetros	CA
Pseudo-primeira ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,19 (0,03)
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	0,333 (0,02)
	R^2	0,984
	$\Delta q_e (\%)$	1,23
Pseudo-segunda ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,20 (0,23)
	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	2,77 (0,04)
	R^2	0,957
	$\Delta q_e (\%)$	3,15

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao observar a Figura 48 é possível constatar o tempo de equilíbrio de 28 h, com eficiência de dessorção de fosfato de 57%. O tempo de equilíbrio foi superior ao verificado por Cabral *et al.* (2021) de 22 h na dessorção do fosfato em cerâmica vermelha utilizando NaOH 1,0 M como solução regenerante.

Conforme observado na Tabela 51, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, com maior R^2 (0,984) e menor Δq_e (1,23%). A quantidade dessorvida calculada foi de 0,19 mg g^{-1} , similar à quantidade dessorvida experimental de 0,19 mg g^{-1} .

Em vista dos resultados apresentados, é possível inferir que o processo de dessorção presente é caracterizado pela fisissorção, com ligações relativamente fracas entre adsorvato e adsorvente que podem facilitar o processo de dessorção.

Deng e Wheatley (2018) e Zhang e Fu (2020) verificaram menores quantidades de fosfato dessorvidas, de 0,75 mg g^{-1} e 0,004 mg g^{-1} , respectivamente, em concreto aerado utilizando água deionizada como solução regenerante.

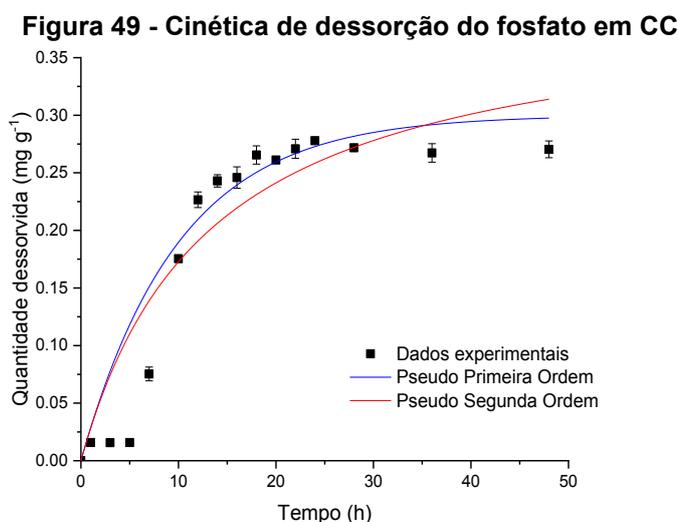
Dionisio *et al.* (2013) obtiveram quantidade dessorvida de 0,0075 mg g^{-1} de fósforo em zeólita natural modificada por surfactante usando água deionizada e KCl (0,01 M) como regenerantes em ensaios de 96 h. Os autores observaram que a quantidade inicial de fósforo adsorvida exerceu pouca influência na quantidade que era dessorvida durante ensaios de dessorção de curta duração. Por outro lado, o tempo de contato entre a solução regenerante e o adsorvente exerceu maior influência na quantidade dessorvida.

Cabral *et al.* (2021) obtiveram 1,13 mg g^{-1} de quantidade dessorvida de fosfato a partir de cerâmica vermelha não modificada, e melhor ajuste dos dados

experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 de 0,88) para este adsorvente.

5.5.2.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

O comportamento da cinética de dessorção do fosfato do CC pode ser observado na Figura 49.



Autoria própria (2023)

Na Tabela 53 podem ser observados os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 44 - Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para dessorção do fosfato em CC

Modelos cinéticos	Parâmetros	CC
Pseudo-primeira ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,31 (0,04)
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	0,079 (0,02)
	R^2	0,897
	$\Delta q_e (\%)$	7,26
Pseudo-segunda ordem	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	0,39 (0,08)
	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,192 (0,01)
	R^2	0,996
	$\Delta q_e (\%)$	7,06

Fonte: Autoria própria (2023)

O tempo de equilíbrio no processo de dessorção do fosfato do CC foi atingido em 36 h, com eficiência de 36,4%.

Conforme os dados obtidos pelos ajustes cinéticos (Tabela 53), foi observado melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 de 0,996 e o menor Δq_e

de 7,06%. A quantidade do fosfato desorvida calculada foi de $0,39 \text{ mg g}^{-1}$, similar a quantidade desorvida observada experimentalmente de $0,28 \text{ mg g}^{-1}$.

De acordo com os resultados apresentados, é possível constatar que a desorção é caracterizada pela quimissorção, com ligações fortes que podem dificultar o bom desempenho do processo.

Diferentemente do observado neste estudo com CC, Cabral *et al.* (2021) obtiveram melhor ajuste dos dados experimentais de desorção de fosfato em cerâmica vermelha ativada quimicamente com cal pelo modelo de pseudo-primeira ordem (R^2 de 0,90) com quantidade desorvida de $0,54 \text{ mg g}^{-1}$, utilizando NaOH 1,0 M como solução regenerante.

5.5.2.3 Comparação da cinética de desorção

Comparando os resultados cinéticos de desorção do CA e CC, é possível notar que o processo foi caracterizado pela fisissorção e quimissorção, respectivamente. Além disso, a desorção do fosfato ocorreu em menor tempo de equilíbrio (28 h) para CA quando comparado ao CC (36 h).

Os valores da constante cinética de desorção ($0,333$ e $0,192 \text{ min}^{-1}$; Tabelas 52 e 53) resultaram inferiores aos valores obtidos na cinética de adsorção do CA e CC ($0,651$ e $0,770 \text{ min}^{-1}$, Tabelas 41 e 42), indicando que a recuperação do fosfato ocorreu mais lentamente.

Estudos envolvendo a desorção do fosfato de resíduos de construção civil são pouco reportados na literatura, principalmente utilizando concreto aerado autoclavado e cimento branco. Mais raros ainda são aqueles envolvendo ajustes cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, ou com foco nos efeitos do pH, concentração inicial, temperatura, tempo de contato e capacidade de regeneração (pH de desorção, ciclos de reutilização).

Além disso, poucos estudos avaliam a ativação química ou termoquímica desses materiais. Essa lacuna pode estar relacionada à irreversibilidade do sistema em relação a condições não ideais para desorção. Assim, estudos ainda são necessários para melhor compreender a desorção, como já afirmado por Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014).

A maioria dos estudos encontrados reportam a verificação do percentual de desorção de um sistema, sem ajustes com modelos cinéticos ou de equilíbrio, como

é o caso de Zhang e Fu (2020), que observaram a dessorção de fosfato de 5% em concreto aerado utilizando água destilada em um sistema sem agitação após 48 h.

Deng e Wheatley (2018) verificaram de 4 a 7% de eficiência de dessorção de fosfato em concreto triturado reciclado, utilizando água destilada como solução regenerante sob agitação de 180 rpm no tempo de contato de 24 h.

Ajmal *et al.* (2018) obtiveram dessorção de fosfato de até 82% em goethita (óxido de ferro), utilizando NaOH 1,0 M como solução regenerante com 150 rpm de agitação no tempo de 60 min.

Lee e Kim (2022) avaliaram a dessorção de fosfato em partículas de escória de aço e magnetita utilizando NaOH 0,1 M e 40 rpm de agitação e obtiveram eficiências de até 94% no tempo de equilíbrio de 15 min.

5.5.3 Isoterma de dessorção

5.5.3.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

A isoterma de dessorção para CA é apresentada na Figura 50 e os parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips são apresentados na Tabela 54.

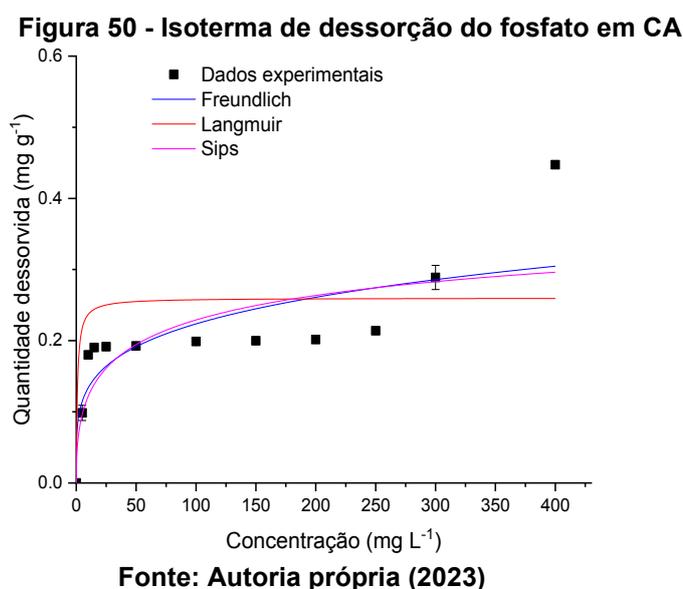


Tabela 45 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips para adsorção do fosfato em CA

Modelos das isotermas	Parâmetros	CA
Freundlich	n	4,48 (1,42)
	K_F (L mg ⁻¹)	0,09 (0,02)
	R ²	0,713
	Δq_e (%)	9,19
Langmuir	q_{max} / (mg g ⁻¹)	0,27 (0,03)
	K_L (L mg ⁻¹)	0,12 (0,08)
	R_L^*	0,02
	R ²	0,602
	Δq_e (%)	12,00
Sips	q_{max} / (mg g ⁻¹)	0,45 (0,01)
	n	0,45 (1,8x10 ⁻³)
	K_S (L mg ⁻¹)	0,01 (4,5x10 ⁻⁵)
	R ²	0,987
	Δq_e (%)	1,89

Fonte: Autoria própria (2023)

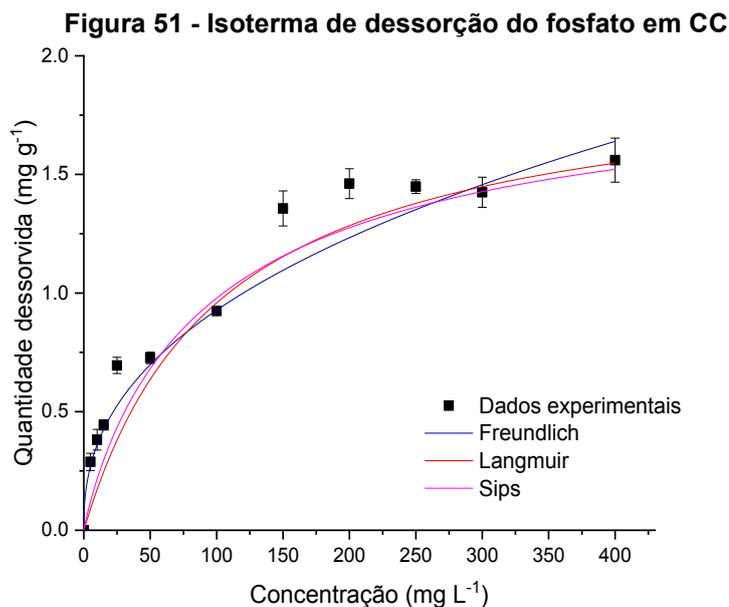
Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Sips, com o maior valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,987, e menor valor de desvio padrão normalizado (Δq_e) de 1,89%. Além disso, a quantidade de fosfato desorvida obtida pelo modelo de Sips foi de 0,45 mg g⁻¹, similar ao valor experimental de 0,44 mg g⁻¹, corroborando o bom ajuste do modelo.

Da mesma forma, Cabral *et al.* (2021) obtiveram melhor ajuste para desorção de fosfato em cerâmica vermelha pelo modelo Sips (R^2 de 0,99; $\Delta q_e = 1,41\%$), com capacidade máxima de desorção de 3,57 mg g⁻¹.

O modelo de Sips corresponde a uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich para sistemas heterogêneos. O fator de heterogeneidade (n) para o modelo Sips resultou em 0,45, indicando a heterogeneidade da desorção do fosfato do CA. A heterogeneidade é representada pela isoterma de Freundlich e pode estar relacionada à carga superficial e à variação na superfície da partícula (SHINZATO *et al.*, 2009).

5.5.3.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

A isoterma de desorção para CC é apresentada na Figura 51 e os parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips são apresentados na Tabela 55.



Autoria própria (2023)

Tabela 46 - Parâmetros de isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips para adsorção do fosfato em CC

Modelos das Isotermas	Parâmetros	CC
Freundlich	n	2,74 (0,25)
	K_F (L mg^{-1})	0,19 (0,03)
	R^2	0,970
	Δq_e (%)	1,29
Langmuir	q_{max} / (mg g^{-1})	1,69 (0,09)
	K_L (L mg^{-1})	0,02 (0,01)
	R_L^*	0,11
	R^2	0,961
	Δq_e (%)	3,02
Sips	q_{max} / (mg g^{-1})	1,97 (0,09)
	n	0,76 ($2,5 \times 10^{-3}$)
	K_S (L mg^{-1})	0,01 ($5,4 \times 10^{-5}$)
	R^2	0,998
	Δq_e (%)	0,93

Fonte: Autoria própria (2023)

Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Sips com o maior valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,998, e menor valor de desvio padrão normalizado (Δq_e) de 0,93%. A quantidade de fosfato dessorvida obtida pelo modelo de Sips foi de $1,97 \text{ mg g}^{-1}$, ligeiramente superior ao valor experimental de $1,56 \text{ mg g}^{-1}$.

O fator de heterogeneidade (n) para o modelo Sips resultou em 0,76, indicando a heterogeneidade da dessorção do fosfato do CC, com melhor representação pelo modelo de Freundlich.

Cabral *et al.* (2021) obtiveram o melhor ajuste de dessorção de fosfato em cerâmica vermelha ativada com cal pelo modelo de Sips (R^2 de 0,99; $\Delta_{qe} = 2,84\%$), com capacidade máxima de dessorção de $15,45 \text{ mg g}^{-1}$.

Por outro lado, Jalali e Peikam (2013) verificaram o melhor ajuste para dessorção de fosfato pelo modelo de Langmuir em sedimentos do leito do rio, usando cloreto de cálcio solução (CaCl_2) como regenerante. Os autores obtiveram capacidade máxima de dessorção de 0,19 a $1,13 \text{ mg g}^{-1}$ e coeficiente de determinação (R^2) de 0,90.

5.5.3.4 Comparação das isotermas de dessorção

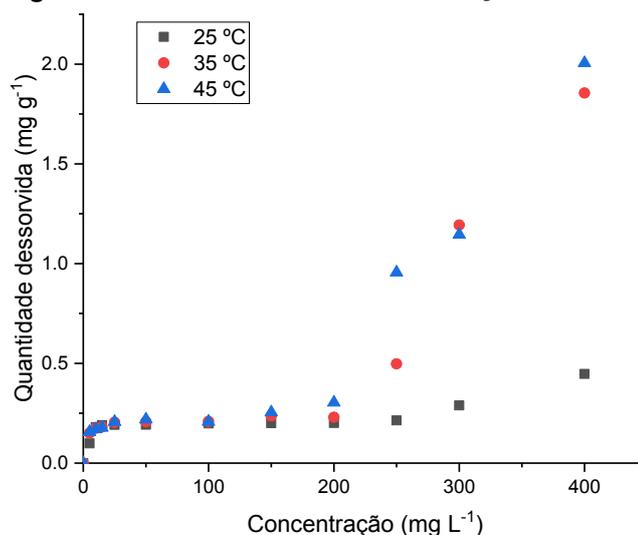
Pode-se constatar que para ambos os adsorventes foi verificado melhor ajuste pelo modelo de Sips nas isotermas de dessorção, o que sugere combinação de fenômenos físicos e químicos para recuperação do fosfato.

Como o pH da solução regenerante foi alcalino (12,6), as superfícies do CA e CC foram carregadas negativamente. Conforme afirmado por Karageorgiou *et al.* (2007), a espécie predominante de KH_2PO_4 é o PO_4^{3-} em pH superior a 12,5. Assim, a capacidade de dessorção pode ser explicada pelo processo de remoção de fosfato da superfície do adsorvente, devido alta competitividade entre hidróxido e ânions fosfato, resultado na repulsão eletrostática e deslocamento de ânions P por íons OH^- (AJMAL *et al.*, 2018; PAP *et al.*, 2020).

5.5.4 Termodinâmica de dessorção

5.5.4.1 Concreto Aerado Autoclavado (CA)

Os resultados dos ensaios de equilíbrio termodinâmico na dessorção do fosfato do CA são apresentados na Figura 52.

Figura 52 - Termodinâmica de dessorção do fosfato do CA

Fonte: Autoria própria (2023)

O aumento da temperatura favoreceu a dessorção, pois as capacidades máximas de dessorção foram de 0,45, 1,85 e 2,00 mg g⁻¹ para 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente.

Na Tabela 56 são apresentados os dados dos parâmetros de variação da entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°) nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C na dessorção de fosfato, obtidos pela equação de Van't Hoff.

Tabela 47 - Parâmetros termodinâmicos da dessorção do fosfato do CA

Parâmetros termodinâmicos		CA
$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		0,71
$\Delta S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$		-37,33
R^2		0,88
$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	25 °C	-7,99
	35 °C	-8,26
	45 °C	-8,53

Fonte: Autoria própria (2023)

A variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°) foram calculadas a partir da inclinação (coeficiente angular) e interceptação, respectivamente, de $\ln(KD)$ versus $(1/T)$ da regressão linear.

O valor positivo da variação da entalpia (ΔH°) de 0,71 kJ mol⁻¹ indica natureza endotérmica favorável da dessorção do fosfato do CA. O valor negativo da variação da entropia (ΔS°), de -37,33 J K⁻¹ mol⁻¹, indica diminuição no grau de liberdade do adsorvato e a baixa afinidade entre o fosfato e o adsorvente, conforme descrito por Wang et al. (2016). Neste caso, podem ser considerados a menor velocidade da

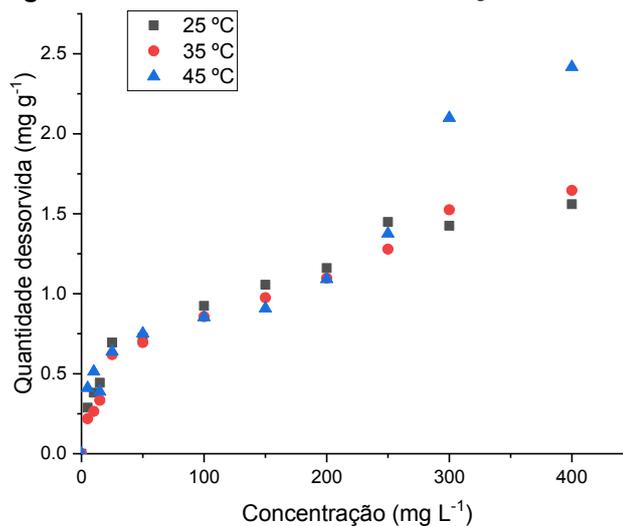
reação e agitação das moléculas, dificultando a ocorrência do processo, ou a melhor organização das moléculas na reação.

Os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG°) sugerem dessorção favorável e espontânea do fosfato do adsorvente. O aumento da temperatura de 25 para 45 °C favoreceu o processo de dessorção espontânea, confirmando sua natureza endotérmica. Nestas condições, as capacidades máximas de dessorção aumentaram de 0,45 para 2,00 mg g⁻¹.

5.5.4.2 Concreto Aerado Autoclavado Ativado (CC)

Os resultados dos ensaios de equilíbrio termodinâmico na dessorção do fosfato do CC são apresentados na Figura 53.

Figura 53 - Termodinâmica de dessorção do fosfato do CC



Fonte: Autoria própria (2023)

Aa maior quantidade desorvida está relacionada ao aumento da temperatura, uma vez que as capacidades máximas de dessorção foram de 1,56, 1,65 e 2,42 mg g⁻¹ para 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente.

Na Tabela 57 são apresentados os dados dos parâmetros de variação padrão de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e da energia livre de Gibbs (ΔG°) nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C na dessorção do fosfato do CC.

Tabela 48 - Parâmetros termodinâmicos da dessorção do fosfato do CC

Parâmetros termodinâmicos		CC
$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		0,08
$\Delta S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$		-21,02
R^2		0,96
$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	25 °C	-11,01
	35 °C	-11,37
	45 °C	-11,74

Fonte: Autoria própria (2023)

As variações da ΔH° e ΔS° calculadas foram apropriadas para CC, com R^2 de 0,96. O valor positiva da variação da entalpia (ΔH°) de 0,08 kJ mol^{-1} indica natureza endotérmica favorável da dessorção do fosfato, e o valor negativo da variação da entropia (ΔS°) de -21,02 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ indica diminuição no grau de liberdade do adsorvato e baixa afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (WANG et al., 2016).

Os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG°) sugerem dessorção favorável e espontânea do fosfato do adsorvente. O aumento da temperatura de 25 para 45 °C favoreceu o processo de dessorção espontânea, confirmando sua natureza endotérmica, uma vez que as capacidades máximas de dessorção aumentaram de 1,56 para 2,42 mg g^{-1} .

5.5.4.3 Comparação da termodinâmica de dessorção

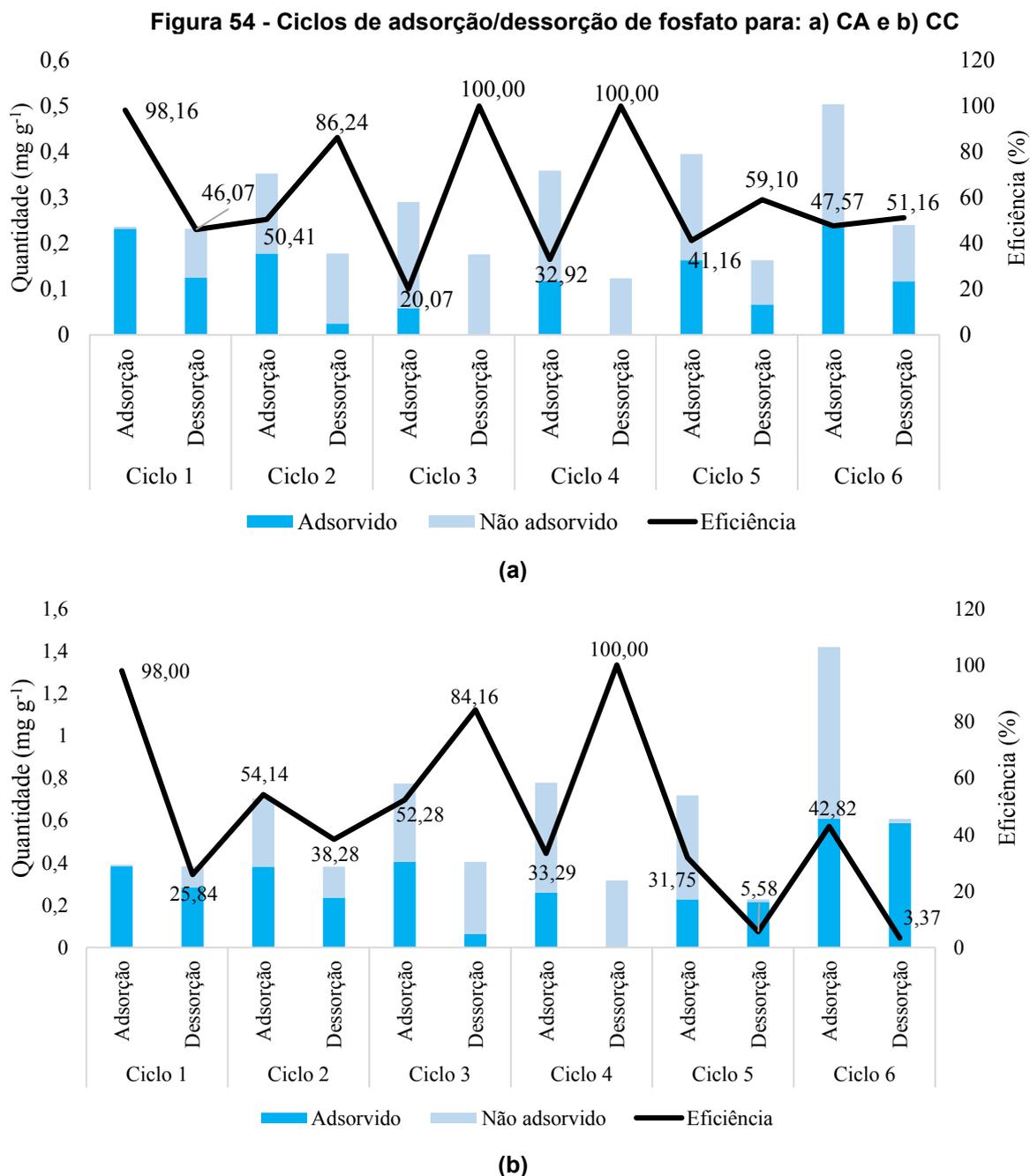
A natureza da dessorção do fosfato de CA e CC pode ser considerada processo espontâneo, pois $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$ e $\Delta G^\circ < 0$ (SINGH et al., 2018) e termodinamicamente favorável em temperaturas mais altas. Conseqüentemente, o aumento da temperatura contribuiu para o aumento da quantidade do fosfato dessorvida pelos adsorventes CA e CC.

Cabral *et al.* (2021) também verificaram espontaneidade do processo na dessorção de fosfato em cerâmica vermelha sem e com ativação termoquímica e aumento da quantidade dessorvida em função do aumento da temperatura.

Além disso, diferentemente do observado nesse estudo, os autores notaram reação exotérmica ($\Delta H^\circ = -34,06$ sem ativação e $-44,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ com ativação) com alto grau de desordem e liberação de energia em forma de calor. A variação positiva da entropia ($\Delta S^\circ = 131,78 \text{ J K}^{-1}$ e $171,20 \text{ J K}^{-1}$) obtida pelos autores, indicou boa afinidade entre adsorvato e adsorventes.

5.6 Ciclos de adsorção e dessorção

Na Figura 54 são apresentados seis ciclos sequenciais de adsorção e dessorção do fosfato em CA e CC, na concentração inicial de fosfato de 10 mg L⁻¹.



É possível notar que para os ciclos de adsorção/dessorção em CA, a eficiência de adsorção reduziu de 98,2% no 1º ciclo para 50,41% e 20,1% no 2º e 3º ciclo, correspondendo a 0,23, 0,18 e 0,06 mg g⁻¹ de fosfato adsorvido, respectivamente

(Figura 54a). Posteriormente, a eficiência de adsorção aumentou para 32,92, 41,16 e 47,6% no 4º, 5º e 6º ciclo, correspondendo as quantidades de 0,12, 0,16 e 0,24 mg g⁻¹ adsorvidos no CA, respectivamente.

Em relação à dessorção, a eficiência aumentou de 46,1% no 1º ciclo para 86,2% no 2º ciclo, correspondendo as quantidades de 0,12 e 0,02 mg g⁻¹ que permaneceram retidas no CA, respectivamente. No 3º e 4º ciclos, a eficiência de dessorção atingiu 100%, pois não foi detectada quantidade de fosfato retida no material e o fosfato acumulado durante os ciclos foi totalmente dessorvido. Em seguida, a eficiência de dessorção diminuiu para 59,10 e 51,16% no 5º e 6º ciclos, correspondendo as quantidades de 0,24 mg g⁻¹ e 0,12 mg g⁻¹ que permaneceram retidas no CA, respectivamente.

A quantidade do fosfato dessorvida durante os ciclos é menos relevante do que a adsorvida, indicando a irreversibilidade parcial do processo de adsorção, conforme verificado anteriormente por Wu (2007) e Ruthven (1984). No 1º ciclo, as moléculas de fosfato podem ser adsorvidas em qualquer sítio de adsorção, e aquelas adsorvidas em sítios de baixa energia podem ser liberadas durante o ciclo de dessorção. Durante os ciclos seguintes, parte dos sítios de alta energia disponíveis são ocupados, e o fosfato é fortemente ligado ao adsorvente, reduzindo assim a capacidade de adsorção (GENZ *et al.*, 2004).

No entanto, menos fosfato é adsorvido no núcleo adsorvente, que é difícil de remover, resultando em baixa eficiência de dessorção (ZHANG *et al.*, 2021). Nos ciclos seguintes, a quantidade de fosfato retida na superfície do adsorvente é mais facilmente removida, resultando no aumento da eficiência de dessorção em função do número de ciclos. Posteriormente, a partir do 5º ciclo do CA, o aumento da capacidade de adsorção resultou na diminuição da capacidade de dessorção.

Foi observado comportamento semelhante nos ensaios com CC (Figura 54b) quando comparados aos ensaios com CA. Para CC, a eficiência de adsorção reduziu de 98,0% no 1º ciclo para 52,3% no 3º ciclo e 42,8% no 6º ciclo, correspondendo às quantidades de 0,38, 0,40 e 0,61 mg g⁻¹ adsorvidas no CC, respectivamente.

A eficiência de dessorção aumentou de 25,8% no 1º ciclo para 84,2% no 3º ciclo, chegando a 100% no 4º ciclo. Entretanto, a partir do 5º ciclo a eficiência de dessorção diminuiu para 5,6% até atingir 3,4% no 6º ciclo. A quantidade de fosfato que permaneceu retida diminuiu de 0,28 mg g⁻¹ para 0,06 mg g⁻¹ do 1º ao 3º ciclo. No

4º ciclo não foi detectada quantidade de fosfato retida. A partir do 5º ciclo, a quantidade retida aumentou de 0,21 mg g⁻¹ para 0,59 mg g⁻¹ no 6º ciclo.

Zhang e Fu (2020) observaram comportamento semelhante ao avaliarem três ciclos de adsorção e dessorção de fosfato em concreto aerado, indicando o potencial de retenção contínua deste material em baixas concentrações (< 10 mg L⁻¹) e sua aplicação para remoção de fosfato da água, conforme verificado em nosso estudo. Os autores constataram diminuição das taxas de adsorção e dessorção com o aumento do tempo do ensaio.

Estudos compreendendo ciclos de adsorção e dessorção de fosfato são pouco reportados na literatura, e mais raros ainda são aqueles que abrangem os resíduos de construção civil.

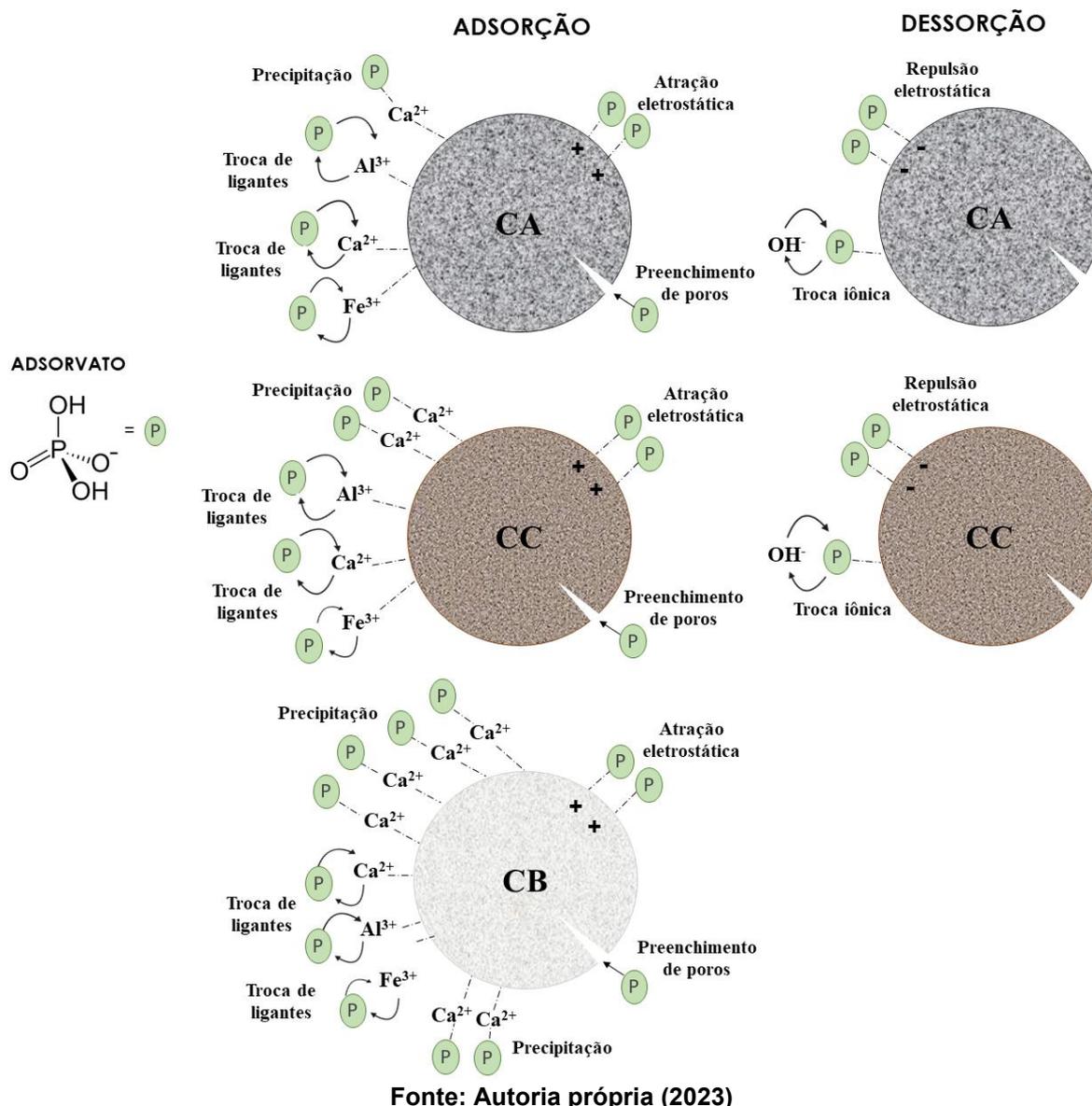
Xiao *et al.* (2017) avaliaram o processo de adsorção e dessorção de fosfato em micropartículas minerais de magnetita durante 30 ciclos (concentração inicial de fosfato de 1,4 mg L⁻¹ em efluente doméstico), utilizando solução regenerante NaOH 1,0 M. Os ensaios foram realizados sob agitação durante 20 min para adsorção e 10 min para dessorção. Os autores verificaram estabilidade química do material adsorvente com possibilidade de reutilização para remoção e recuperação de fosfato, apesar de serem observadas variações da quantidade adsorvida e eficiência de dessorção ao longo dos ciclos.

A quantidade adsorvida aumentou 3,3% para CA e 37,0% para CC após os seis ciclos, e a quantidade dessorvida aumentou 12,9% para CA. No entanto, a quantidade dessorvida diminuiu 79,3% para CC.

5.7 Mecanismos de adsorção e dessorção

Com os resultados das análises de caracterização do CA, CC e CB, bem como dos ensaios adsorptivos e dessorptivos do fosfato, foi possível propor os mecanismos de adsorção e dessorção (Figura 55).

Figura 55 - Mecanismos envolvidos na adsorção e dessorção de fosfato no CA, CC e CB



Os mecanismos predominantes de remoção de fosfato podem estar relacionados à adsorção em hidróxidos e óxidos de Fe e Al, precipitação ou adsorção (ou ambas), à formação de fosfatos de cálcio (presença de Ca) ou precipitação de fosfatos de cálcio, alumínio e ferro (QIN et al., 2018). Nos resultados do FTIR (Fig. 9) foi constatado que os sítios ativos das hidroxilas foram provavelmente reduzidos e substituídos por grupos fosfato após a adsorção.

A ativação modificou algumas propriedades adsorventes, aumentando a rugosidade e a irregularidade na superfície do CC. Além disso, maiores teores de CaO foram observados no CC (59,52%) em relação ao CA (9,91%); portanto, influenciando no mecanismo da adsorção para os adsorventes.

Tang *et al.* (2018) descreveram que as melhores propriedades de adsorção de um adsorvente são observadas quando seu diâmetro de poro é 1,7 a 3 vezes maior que o tamanho da molécula de adsorvato. Os autores também afirmam que para que ocorra a regeneração do adsorvato, é necessário que o diâmetro do poro deve ser de 3 a 6 vezes maior que a molécula. Dessa forma, a adsorção pode ter sido potencializada pela mesoporosidade do CA, CC e CB (D_p 12,15, 19,97 e 22,19 nm, respectivamente) e pelas dimensões da molécula do fosfato (0,2725 e 0,2627 nm), favorecendo o mecanismo de preenchimento dos poros, além da dessorção do fosfato.

A adsorção do fosfato foi realizada em pH 6,35 para CA, 6,53 para CC e 7,5 para CB, com valores do ponto de carga zero (pH_{PZC}) de 8,55, 9,90 e 13,00, respectivamente. Nesses valores de pH, as superfícies adsorventes foram carregadas positivamente. Além disso, a atração de cargas elétricas opostas entre adsorventes e ânions fosfato aumentou a capacidade de adsorção. Após esse processo, o aumento nos valores finais de pH das soluções (para 7,60, 9,50 e 11,69, respectivamente) pode estar relacionado à reação de troca de ligantes, indicando o mecanismo de quimissorção (GULYÁS *et al.*, 2021).

Em pH variando de 5,00 a 10,00, as espécies predominantes de KH_2PO_4 são $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} , com maior prevalência de $H_2PO_4^-$ em pH de 5,00 a 7,00 e HPO_4^{2-} em pH de 7,00 a 10,00 (YANG, 2017). Neste estudo, a atração entre cargas positivas (de adsorvente) e negativas (de fosfato) pode ter aumentado a capacidade de CA, CC e CB adsorver fosfato, com predominância de $H_2PO_4^-$ em pH 6,35 para CA e 6,53 para CC. Para CB, foi observada predominância de HPO_4^{2-} em pH 7,5 ($pK_a = 7,2$ KH_2PO_4).

Em relação aos estudos de cinética e equilíbrio para CA, os ajustes dos modelos de pseudo-segunda ordem e de Freundlich indicam a ocorrência da quimissorção e da fisissorção. Esses resultados sugerem diferentes mecanismos relacionados à adsorção química e formação de precipitados com fosfato. Assim, a precipitação de fosfato pode ocorrer devido à presença de íons Ca^{2+} na superfície adsorvente.

A calcita presente nas superfícies de CA, CC e CB (verificada na análise de DRX) pode promover interações ácido-base de Lewis (troca de ligantes) substituindo os ânions CO_3^{2-} por ânions $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} . As formas aniônicas do fosfato atuam como doadoras de elétrons (bases de Lewis), promovendo a ligação a átomos de Ca

que se comportam como ácidos de Lewis (aceitadores de elétrons) (MITROGIANIS *et al.*, 2017; PAP *et al.*, 2020).

Quando analisados os resultados do CC, verifica-se uma mudança no comportamento da adsorção quando comparado a CA. Os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Langmuir e Redlich-Peterson para CC sugerem quimissorção com influência da fisissorção na adsorção de fosfato. A quimissorção provavelmente está relacionada a reações de troca de ligantes entre óxidos de alumínio, de ferro, cálcio e o fosfato (LIU *et al.*, 2020). Neste caso, a ativação do concreto aerado autoclavado com cimento branco contribuiu para o aumento da capacidade de adsorção, provavelmente, devido a maior presença de cálcio e pela formação de cristais na superfície do CC (análise MEV), corroborado pelo aumento do CaO de 9,51% (CA) a 59,52% (CC) (análise FRX).

Para CB o alto teor de CaO (64,78%) contribuiu para obtenção de quantidades adsorvidas expressivas, mesmo com massas de adsorvente e tempo de ensaio reduzidos. De acordo com Yang (2017), óxidos metálicos como os de Ca e Al presentes no cimento branco são hidrolisados e liberam grandes quantidades de íons OH⁻, levando um aumento do pH após o processo de precipitação. Dessa forma, o CaO transformado em Ca(OH)₂ em solução aquosa fornece grandes quantidades de Ca²⁺ que dominam a superfície do adsorvente e reagem com o fosfato para formar precipitados, removendo assim o fosfato da solução. Essa condição foi observada com a análise de cálcio, onde foi observada a diminuição de 47,9% do cálcio disponível em solução após a adsorção. Ou seja, parte do cálcio disponível pode ter precipitado com o fosfato. Todavia, não foram detectados precipitados de fosfato de cálcio nas análises de DRX e FRX. Isto pode ser justificado pela fase solúvel mais alta destes compostos (KIM *et al.*, 2006) ou pela formação de precipitados insolúveis amorfos que não são detectados por DRX (LI *et al.*, 2019).

O rápido tempo de equilíbrio, de 60 min, atingido nos ensaios de adsorção com CB demonstra que o adsorvente libera Ca²⁺ em uma taxa rápida devido à máxima força impulsionada pela liberação de Ca²⁺ resultando em uma forte diminuição da concentração de fosfato. De acordo com Yang (2017) a taxa de liberação de Ca²⁺ é o fator chave no processo de remoção de fosfato.

Os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson indicaram a possível ocorrência de adsorção química e adsorção física de fosfato em CB. Dessa forma, mecanismos de atração

eletrostática, troca de ligantes e precipitação de fosfato estão envolvidos. Além disso, a adsorção de fosfato em CB foi definida como irreversível, o que foi confirmado pelos testes de dessorção.

A dessorção de fosfato foi realizada com solução regenerante alcalina em pH 12,6 para CA e CC. Assim, as superfícies desses adsorventes foram carregadas negativamente. Karageorgiu *et al.* (2007) indicaram PO_4^{3-} como a espécie predominante de KH_2PO_4 em pH superior a 12,5. Portanto, uma repulsão eletrostática significativa decorrente da competição entre ânions fosfato e hidróxidos deslocou P por ânions OH^- .

O modelo de Sips se ajustou melhor aos dados de isotermas de dessorção no CA e CC, sugerindo recuperação por fenômenos químicos e físicos como troca iônica e repulsão eletrostática. Em relação à recuperação de fosfato, a quimissorção pode ser associada ao mecanismo de troca iônica e a fisissorção ao mecanismo de repulsão eletrostática.

Além disso, com base nos valores de pH_{pcz} para CA (8,55) e CC (9,90), o valor de pH mais alto da solução regenerante de NaOH (pH 12,6) tende a alterar a carga predominante na superfície dos adsorventes de positiva para negativa, resultando em repulsão entre as moléculas de adsorvato e espécies químicas presentes nos adsorventes.

5.8 Adsorção em coluna de leito fixo

O comportamento do desempenho da coluna de leito fixo na adsorção de fosfato foi descrito para cada adsorvente. Inicialmente, são apresentados os delineamentos experimentais, variáveis respostas, efeitos estimados, gráficos de Pareto, análise de variância e modelos matemáticos.

Em seguida, com a obtenção das condições ótimas dos ensaios para cada adsorvente, foi realizada a validação em laboratório e os dados experimentais obtidos foram aplicados como dados de entrada nos modelos de Yoon-Nelson e de Thomas.

5.8.1 Análise estatística do tempo do ponto de ruptura em coluna de leito fixo

Nas Tabelas 58, 59 e 60 são apresentados os resultados dos delineamentos experimentais e a variável resposta que compreende o ponto de ruptura no tempo em que a concentração efluente de fosfato atinge 10% da concentração inicial (afluente).

Tabela 49 - Delineamento experimental e variável resposta da análise de adsorção em coluna com CA

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas		Variável resposta
	Vazão afluente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Vazão afluente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Ponto de ruptura 10% (min)
1	-	-	1,70	6,80	48
2	+	-	3,69	6,80	33
3	-	+	1,70	8,20	48
4	+	+	3,69	8,20	37
5	-1,414	0	1,30	7,50	58
6	1,414	0	4,00	7,50	28
7	0	-1,414	2,70	6,50	38
8	0	1,414	2,70	8,50	47
9	0	0	2,70	7,50	43
10	0	0	2,70	7,50	35
11	0	0	2,70	7,50	38

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 59 - Delineamento experimental e variável resposta da análise de adsorção em coluna com CC

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas		Variável resposta
	Vazão afluente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Vazão afluente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Ponto de ruptura 10% (min)
1	-	-	3,30	0,65	14
2	+	-	4,70	0,65	8
3	-	+	3,30	0,94	25
4	+	+	4,70	0,94	12
5	-1,414	0	3,00	0,80	25
6	1,414	0	5,00	0,80	8
7	0	-1,414	4,00	0,60	14
8	0	1,414	4,00	1,00	37
9	0	0	4,00	0,80	18
10	0	0	4,00	0,80	17
11	0	0	4,00	0,80	17

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 50 - Delineamento experimental e variável resposta da análise de adsorção em coluna com CB

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		Variável resposta
	Vazão afluente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Vazão afluente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Ponto de ruptura 10% (min)
1	-	-	3,90	0,13	77
2	+	-	5,63	0,13	22
3	-	+	3,90	0,25	180
4	+	+	5,63	0,25	70
5	-1,414	0	3,50	0,19	99
6	1,414	0	6,00	0,19	35
7	0	-1,414	4,75	0,10	12
8	0	1,414	4,75	0,28	110
9	0	0	4,75	0,19	77
10	0	0	4,75	0,19	76
11	0	0	4,75	0,19	77

Fonte: Autoria própria (2023)

Para CA, o ponto de ruptura de menor tempo ocorreu em 33 minutos para vazão afluente de 3,69 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 6,80 g, o que pode ser justificado pela maior vazão afluente quando comparada aos demais ensaios. O ponto de ruptura de maior tempo ocorreu em 58 minutos para vazão afluente de 1,30 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 7,50 g.

Para CC, o ponto de ruptura de menor tempo foi verificado em 8 minutos nos ensaios 2 e 6, com vazão afluente de 4,70 e 5,00 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 0,65 e 0,80 g, respectivamente. O ponto de ruptura de maior tempo foi obtido em 37 minutos com vazão afluente de 4,00 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 1,00 g.

Para CB, o ponto de ruptura de menor tempo ocorreu em 12 minutos no ensaio 7 com vazão afluente de 4,75 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 0,10 g. O ponto de ruptura de maior tempo ocorreu em 180 minutos com vazão afluente de 3,90 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 0,25 g.

Com os resultados obtidos para CA, CC e CB, foi possível concluir que a menor vazão afluente e a maior massa do adsorvente aplicadas proporcionaram saturação dos adsorventes na coluna de leito fixo.

Os efeitos estimados para o tempo no ponto de ruptura para o CA, CC e CB são apresentados na Tabela 61.

Tabela 61 - Efeitos estimados para o tempo no ponto de ruptura (10%) para CA

	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	T	p-valor	Erro Padrão ²
CA	Média/Intercepto	41,3866	1,1888	34,8110	0,0000	1,1888
	Vazão afluente (L)	-17,1233	2,7791	-6,1615	0,0002	1,3895
	Vazão afluente (Q)	3,7086	3,3476	1,1078	0,3183	1,6738
	Massa (L)	4,1821	2,8122	1,4871	0,1971	1,4061
	Massa (Q)	3,2084	3,3476	0,9584	0,3818	1,6738
	Vazão afluente x Massa	2,0000	3,9767	0,5029	0,6364	1,9883
CC	Média/Intercepto	17,7272	1,5604	11,3604	0,0000	21,3257
	Vazão afluente (L)	-5,3805	1,8299	-2,9403	0,0187	-1,1608
	Vazão afluente (Q)	-3,9613	4,1307	-0,9590	0,3816	2,0653
	Massa (L)	5,9411	1,8299	3,2467	0,0117	10,1609
	Massa (Q)	5,0414	4,1307	1,2205	0,2767	2,0653
	Vazão afluente x Massa	-3,5000	4,9069	-0,7133	0,5076	2,4535
CB	Média/Intercepto	75,9091	5,4238	13,9953	0,0000	2,7119
	Vazão afluente (L)	-31,9418	6,3605	-5,0219	0,0010	3,1802
	Vazão afluente (Q)	1,9655	15,9463	0,1233	0,9067	7,9732
	Massa (L)	36,2020	6,3605	5,6916	0,0004	3,1802
	Massa (Q)	-4,0363	15,9463	-0,2531	0,8102	7,9732
	Vazão afluente x Massa	-27,5000	18,9433	-1,4517	0,2063	9,4716

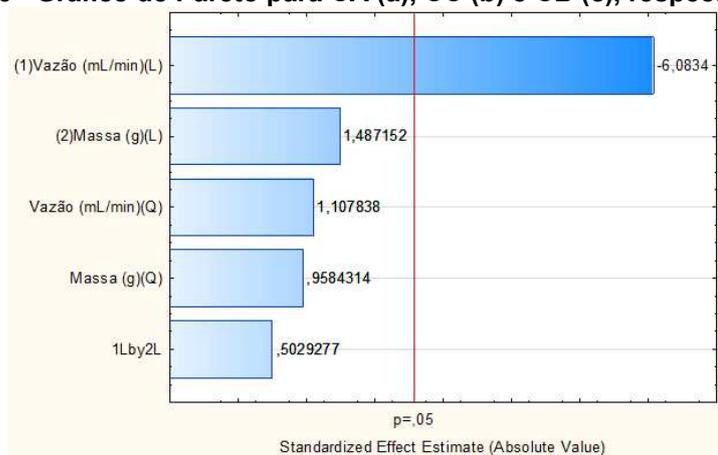
Legenda: (L) – linear; (Q) – quadrático; ¹Erro padrão do efeito; ²Erro padrão do coeficiente; t – t de Student.

Fonte: Autoria própria (2023)

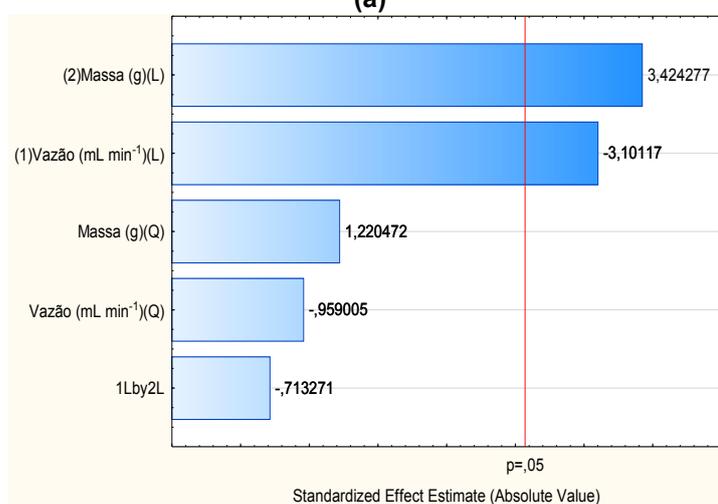
Para CA, a vazão afluente (L) foi o parâmetro que apresentou efeito significativo, pois o p-valor obtido é menor do que 0,05 no intervalo de confiança de 95%. Para CC, os parâmetros que apresentaram efeitos significativos foram a vazão afluente (L) e a massa do adsorvente (L). Em relação ao CB, os parâmetros massa (L) e vazão afluente (L) apresentaram efeitos significativos.

Na Figura 56 são apresentados os gráficos de Pareto para o CA, CC e CB onde pode ser visualizada a influência de cada fator na obtenção do tempo da curva de ruptura (10%).

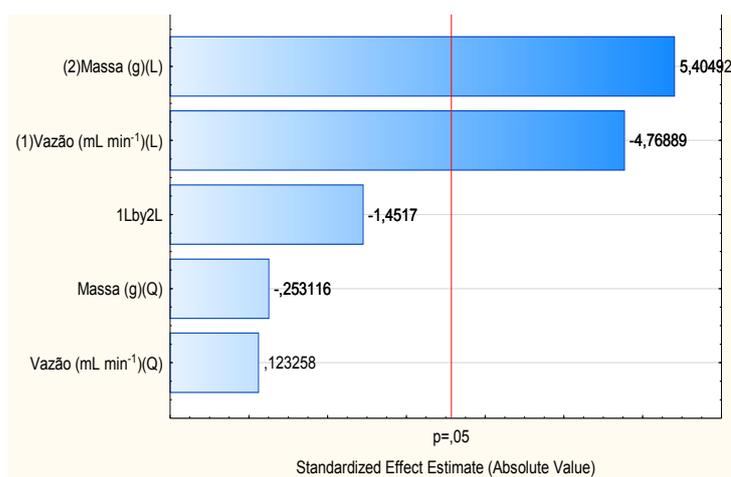
Figura 56 - Gráfico de Pareto para CA (a), CC (b) e CB (c), respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria (2023)

As barras horizontais da Figura 56 representam as variáveis e quando estas ultrapassam a linha vertical vermelha (p -valor > 0,05), são significativas. Os gráficos de Pareto corroboram com os resultados apresentados na Tabela 61, em que a vazão

afluente (L) apresenta significância para CA, a vazão afluente (L) e a massa do adsorvente (L) apresentam significância para CC e a vazão (L) e massa (L) apresentam significância para CB.

A análise de variância (ANOVA) do tempo da curva de ruptura (10%) é apresentada na Tabela 62 para CA, CC e CB, na qual foram considerados apenas os fatores significativos.

Tabela 62 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do fosfato no CA, CC e CB

Variável resposta	Fonte de variação	SQ	G	QM	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Tempo de ruptura 10 % (min)	Regressão (modelo)	584,74	1	584,75	35,80	10,13	3,53
	Resíduo	32,67	3	16,33			
	Total	729,63	10				
	Regressão (modelo)	513,90	2	513,90	21,34	5,79	3,68
	Resíduo	120,39	5	24,08			
	Total	728,1818	10				
	Regressão (modelo)	18645,09	2	18645,09	57,61	4,46	12,92
	Resíduo	2588,83	8	323,60			
	Total	21232,91	10				

Legenda: SQ – Soma quadrática; G – grau de liberdade; QM – Quadrado médio; F_{cal} – distribuição de Fisher calculada; F_{tab} – distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 62 é possível constatar a significância do modelo matemático de regressão para obtenção do tempo da curva de ruptura (10%), uma vez que os valores de $F_{cal} > F_{tab}$ ($F_{cal} = 35,80 > F_{tab} = 10,13$) para CA, $F_{cal} > F_{tab}$ ($F_{cal} = 21,34 > F_{tab} = 5,79$) para CC e $F_{cal} > F_{tab}$ ($F_{cal} = 57,61 > F_{tab} = 4,46$) para CB. A confiabilidade dos modelos em prever as variáveis dependentes é corroborada neste estudo pelo maior o valor de F e menor o valor de p-valor, de acordo com Abyar et al. (2018).

O p-valor de *lack of fit* (falta de ajuste) foi de 0,5532 para CA, 0,0654 para CC e 0,0715 para CB, ou seja, maior que 0,05 (nível de significância de 5%), indicando que a falta de ajuste é insignificante e que os sistemas propostos estão ajustados aos modelos.

Os modelos codificados preditos para obtenção dos tempos da curva de ruptura (10%) para CA, CC e CB podem ser visualizados na Equação 43, 44 e 45, respectivamente. Convém ressaltar que os parâmetros que não influenciaram significativamente na variável resposta foram excluídos. O coeficiente de

determinação (R^2) foi de 0,89 para CA (R^2 ajustado 0,82), 0,91 para CC (R^2 ajustado 0,91) e 0,91 para CB (R^2 ajustado 0,91).

$$T_{CA} = 41,38 - 17,12 X_1 \quad (43)$$

$$T_{CC} = 17,73 - 5,38X_1 + 5,94X_2 \quad (44)$$

$$T_{CB} = 75,91 - 31,94 X_1 + 36,20X_2 \quad (45)$$

Em que:

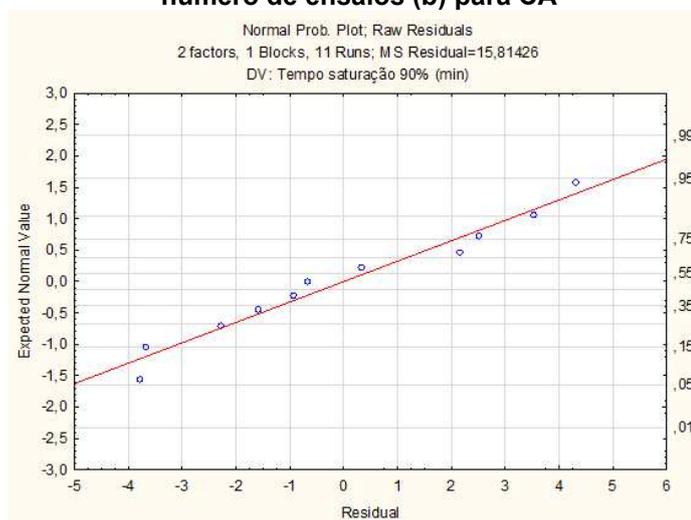
T_{CA} ; T_{CC} ; T_{CB} = tempo de ruptura em que ocorre devolução de 10% do fosfato (min);

X_1 = vazão (mL min^{-1});

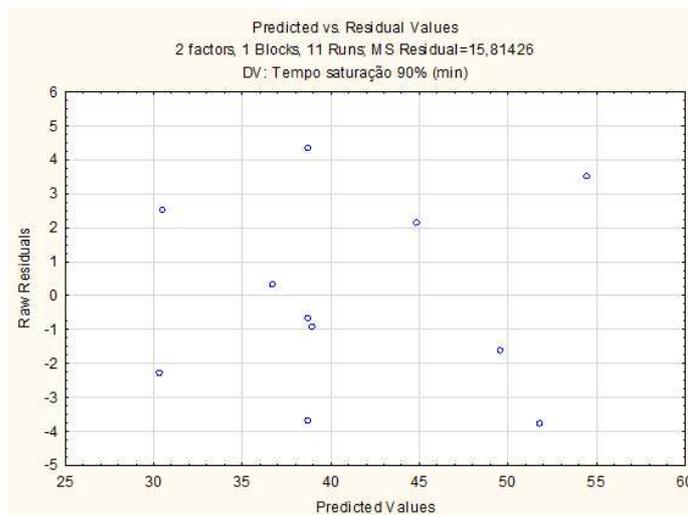
X_2 = massa (g).

A normalidade das variáveis respostas e a distribuição dos resíduos para CA, CC e CB são apresentados nas Figuras 57, 58 e 59, respectivamente.

Figura 57 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CA



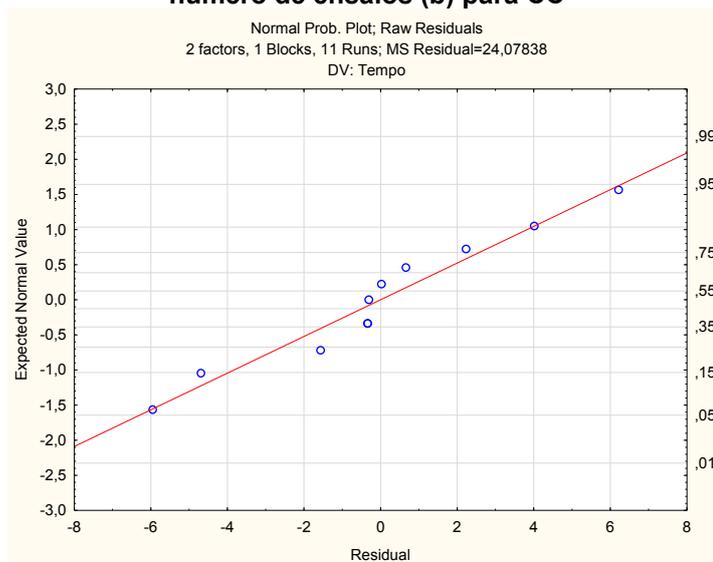
(a)



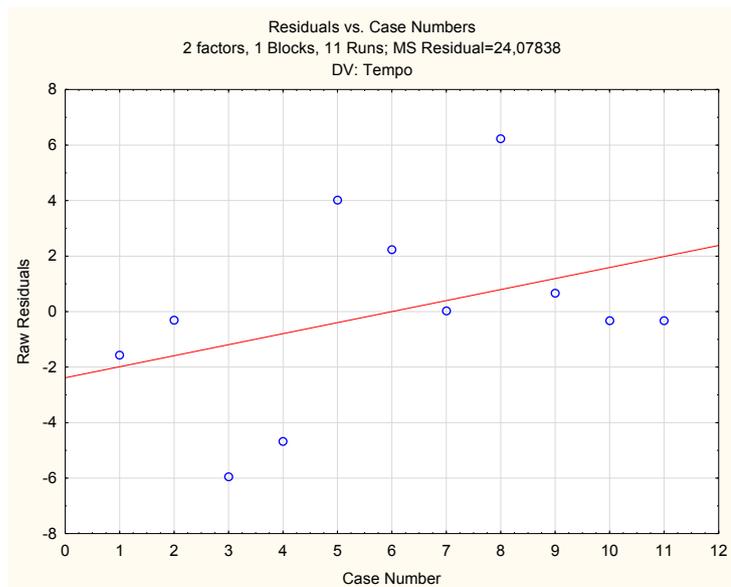
(b)

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 58 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CC



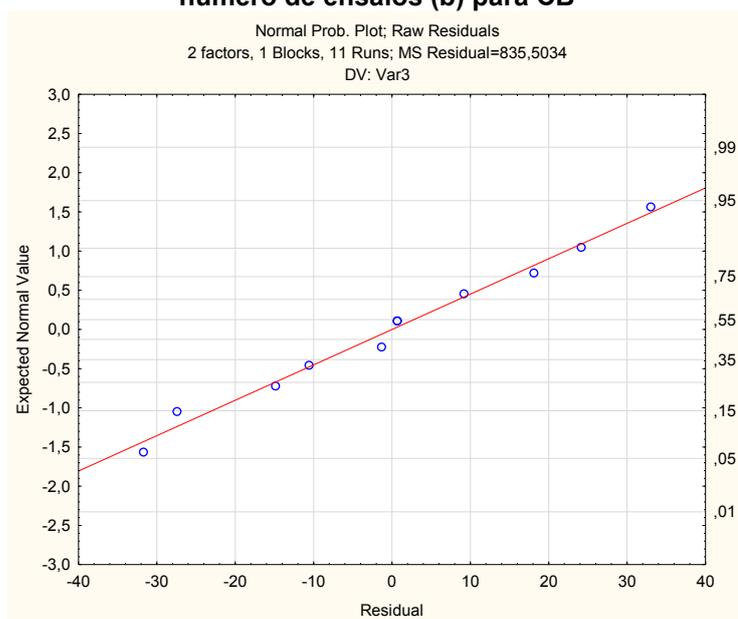
(a)



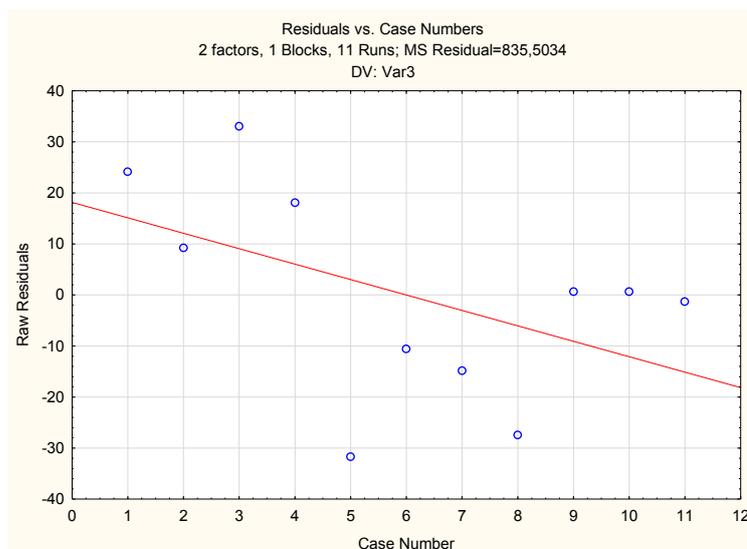
(b)

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 59 - Normalidade das variáveis respostas (a) e distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b) para CB



(a)



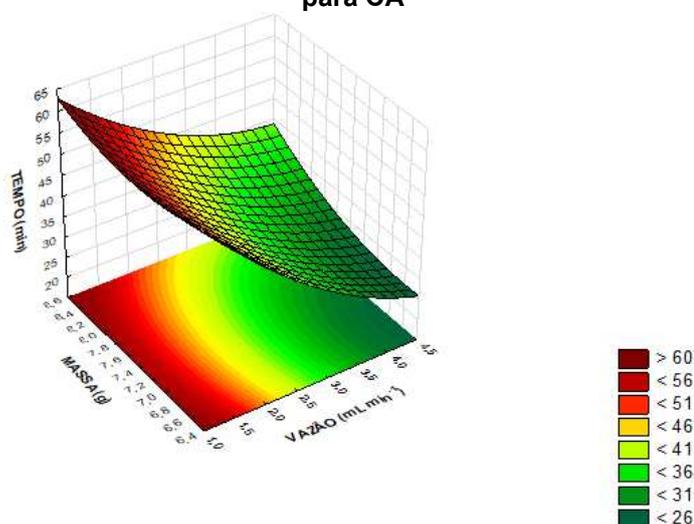
(b)

Fonte: Autoria própria (2023)

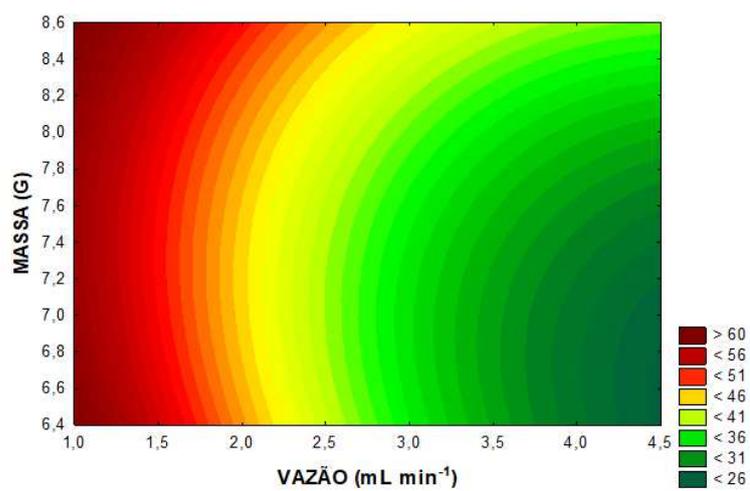
É possível constatar que os ajustes dos resíduos podem ser considerados normais (Fig. 57a, 58a e 59a). A distribuição aleatória dos resíduos demonstra que os erros são independentes e igualmente distribuídos nos ensaios (Fig. 57b, 58b e 59b). Portanto, as características apresentadas vão de encontro às exigências estatísticas para uso dos modelos de regressão para o CA, CC e CB.

Nas Figuras 60, 61 e 62 são apresentados os comportamentos dos tempos de ruptura em 10% para CA, CC e CB em função dos fatores massa do adsorvente e vazão afluyente. Foram construídas superfícies de resposta e curvas de nível com base nos modelos de regressão.

Figura 60 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para os tempos de ruptura em 10% para CA



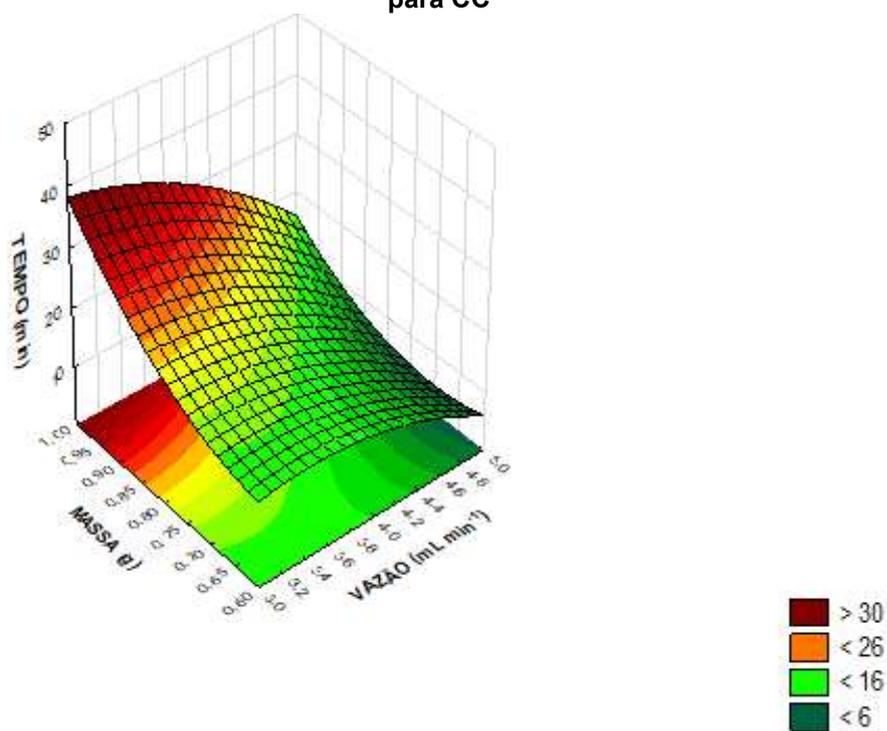
(a)



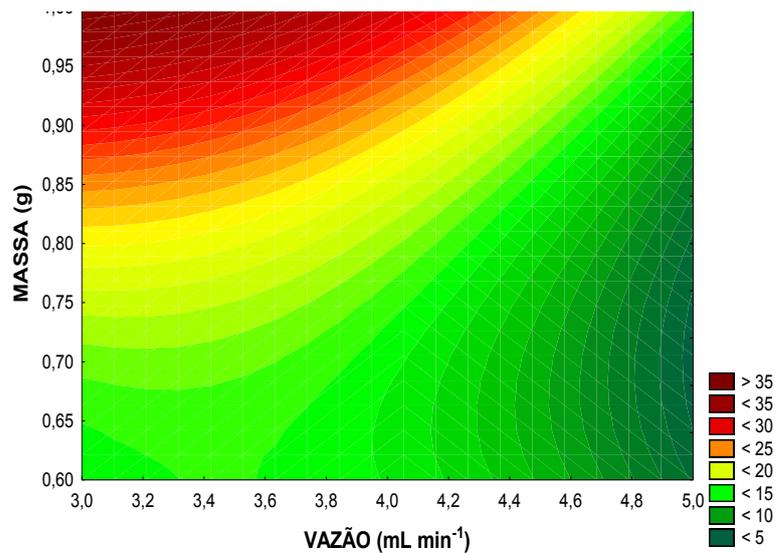
(b)

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 61 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para os tempos de ruptura em 10% para CC



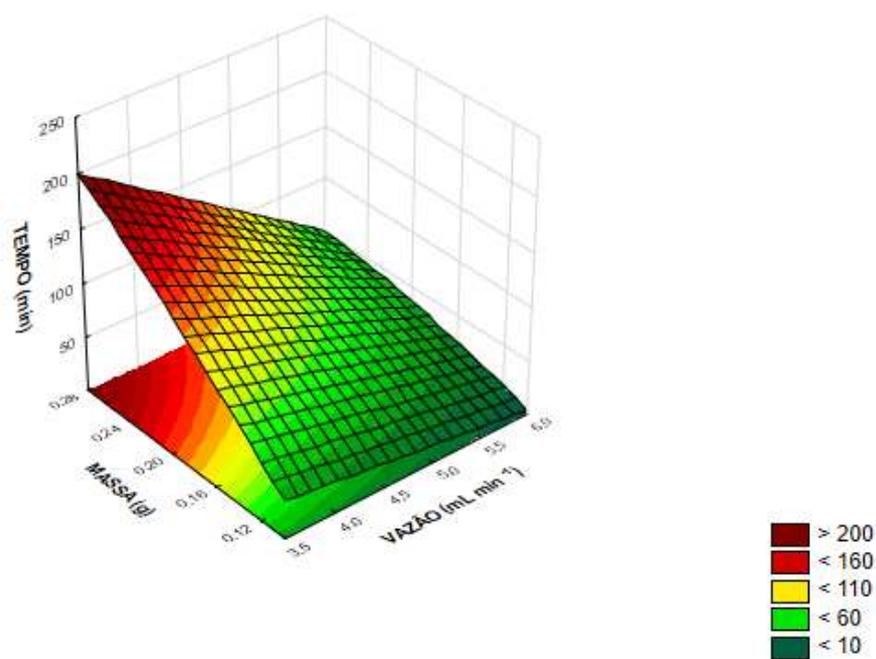
(a)



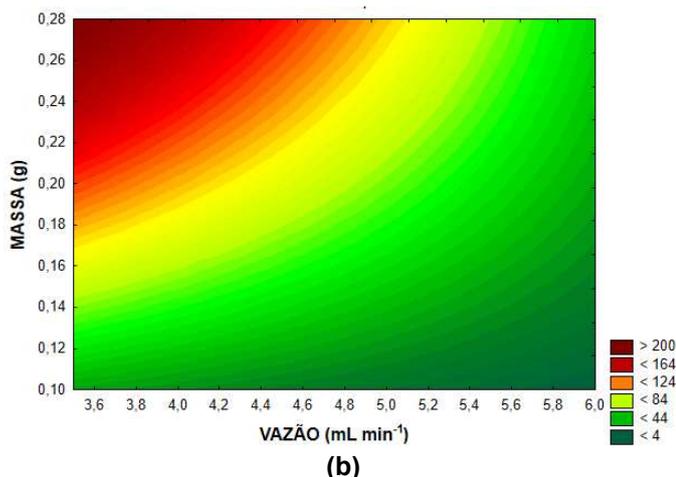
(b)

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 62 - Curva de nível (a) e superfície de resposta (b) para os tempos de ruptura em 10% para CB



(a)



Fonte: Autoria própria (2023)

Os gráficos representam uma combinação ótima para o par vazão afluyente e massa do adsorvente, ou seja, a existência de uma área de otimização para o tempo de ruptura de 10% em minutos do ensaio para o CA, CC e CB.

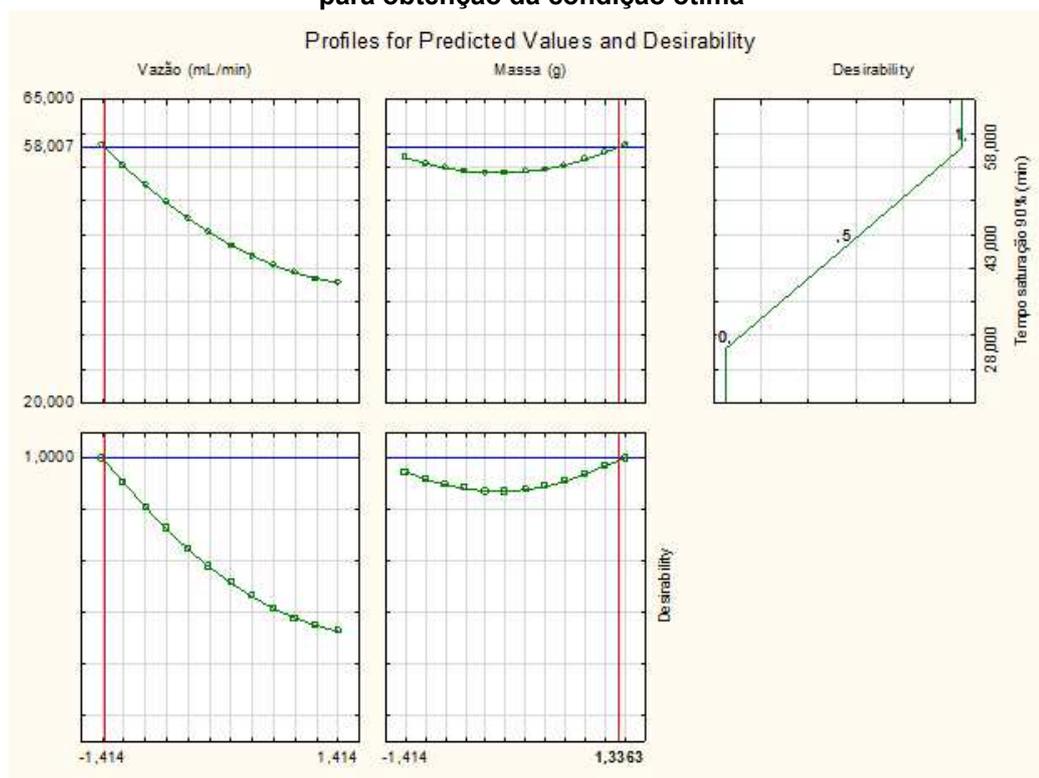
Desse modo, as áreas em vermelho escuro compreendem regiões de maior tempo de ruptura e as áreas em verde e amarelo compreendem menores tempos de ruptura (Fig. 60, 61 e 62). De acordo com as Figuras 60, 61 e 62, quanto maior a massa do CA, CC e CB, respectivamente, e menor a vazão afluyente da solução de fosfato, maior é o tempo de ruptura.

Assim, foram observados os maiores tempos de ruptura para CA (58 min), CC (37 min) e CB (180 min); e os menores tempos de ruptura para CA (entre 33 e 48 min), CC (entre 8 min e 25 min) e CB (12 min e 110 min).

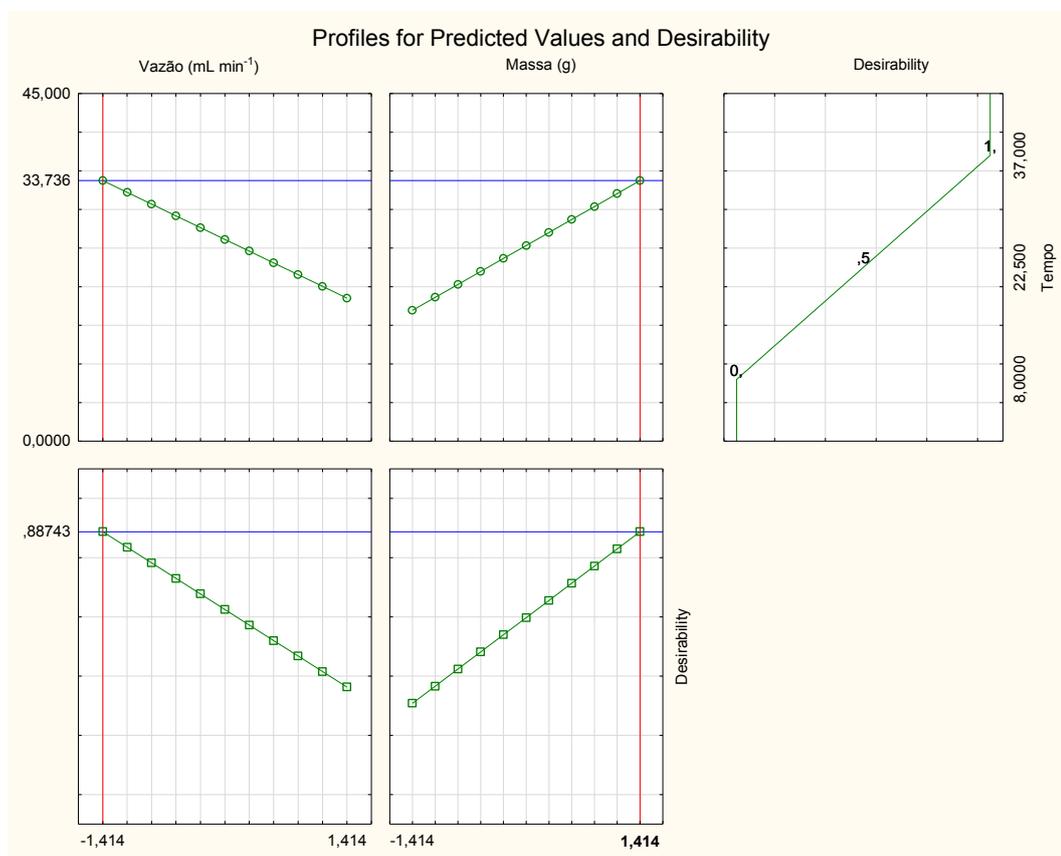
5.8.1.1 Validação dos modelos de regressão

Para determinação das condições ótimas dos ensaios, foram realizadas as análises da desejabilidade. Desse modo, foi realizada a validação dos modelos com a definição dos pontos ótimos da vazão afluyente (mL min^{-1}) e da massa do adsorvente (g) para cada adsorvente. Os dados apresentados nas Figuras 63, 64 e 65 correspondem a CA, CC e CB, respectivamente, e estão na forma codificada.

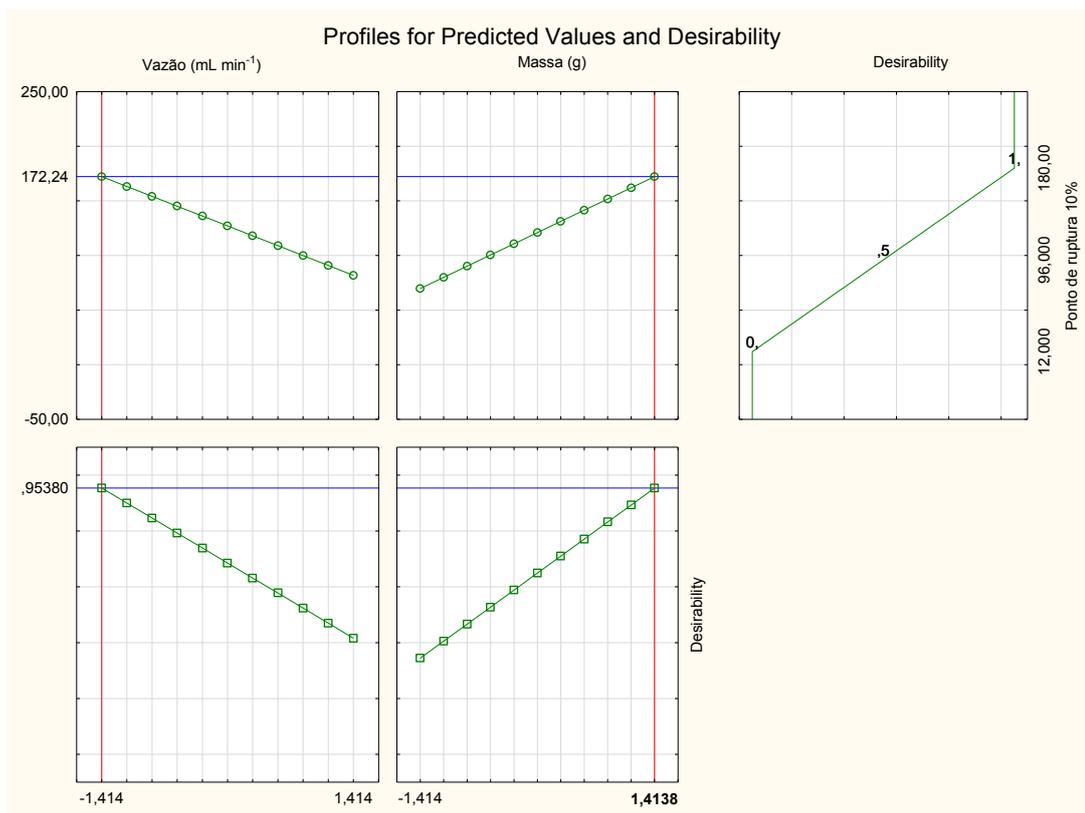
Figura 63 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do CA (a), CC (b) e CB (c) para obtenção da condição ótima



(a)



(b)



Fonte: Autoria própria (2023)
(c)

Para CA, os valores codificados obtidos de -1,414 e 1,336 correspondem às condições ótimas da vazão afluyente de 1,3 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 8,44 g. Para CC, os valores codificados -1,414 e 1,414, correspondem às condições ótimas da vazão afluyente 5,0 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 1,0 g. Para CB, os valores codificados -1,414 e 1,4138, correspondem às condições ótimas de vazão afluyente de 3,5 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 0,27 g.

As condições ótimas obtidas para CA, CC e CB foram validadas experimentalmente em laboratório a fim de comparar os valores experimentais com os valores preditos pelos modelos de regressão, conforme apresentado nas Tabelas 63, 64 e 65.

Tabela 51 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CA

Ensaio	Variáveis Descodificadas		Tempos calculados no modelo (min)
			[Valor experimental encontrado]
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	CA
1	1,70	6,80	58,5 [48]
2	3,69	6,80	24,2 [33]
3	1,70	8,20	58,5 [48]
4	3,69	8,20	24,2 [37]
5	1,30	7,50	65,5 [58]
6	4,00	7,50	17,1 [28]
7	2,70	6,50	41,3 [38]
8	2,70	8,50	41,3 [47]
9	2,70	7,50	41,3 [43]
10	2,70	7,50	41,3 [35]
11	2,70	7,50	41,3 [38]
12*	1,30	8,44	65,5 [65]

Legenda: *Condição ótima obtida pela desejabilidade; [Valor encontrado experimentalmente em laboratório, apresentado anteriormente na Tabela 58]

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 52 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CC

Ensaio	Variáveis Descodificadas		Tempos calculados no modelo (min)
			[Valor experimental encontrado]
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	CC
1	3,30	0,65	17,1 [14]
2	4,70	0,65	6,4 [8]
3	3,30	0,94	29,0 [25]
4	4,70	0,94	18,2 [12]
5	3,00	0,80	25,3 [25]
6	5,00	0,80	10,1 [8]
7	4,00	0,60	9,3 [14]
8	4,00	1,00	26,1 [37]
9	4,00	0,80	17,7 [18]
10	4,00	0,80	17,7 [17]
11	4,00	0,80	17,7 [17]
12*	5,00	1,00	33,7 [30]

Legenda: *Condição ótima obtida pela desejabilidade; [Valor encontrado experimentalmente em laboratório, apresentado anteriormente na Tabela 59]

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 65 - Valores preditos e calculados no modelo de regressão para CB

Ensaio	Variáveis Descodificadas		Tempos calculados no modelo (min) [Valor experimental encontrado]
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	CB
	1	3,90	0,13
2	5,63	0,13	7,7 [22]
3	3,90	0,25	144,0 [180]
4	5,63	0,25	80,1 [70]
5	3,50	0,19	121,0 [99]
6	6,00	0,19	30,7 [35]
7	4,75	0,10	24,7 [12]
8	4,75	0,28	127,0 [110]
9	4,75	0,19	75,9 [77]
10	4,75	0,19	75,9 [76]
11	4,75	0,19	75,9 [77]
12*	3,50	0,27	172,2 [169]

Legenda: *Condição ótima obtida pela desejabilidade; [Valor encontrado experimentalmente em laboratório, apresentado anteriormente na Tabela 60]

Fonte: A autoria própria (2023)

O desvio padrão normalizado (Δq_e) entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo foi de 6,40% (CA), 10,06% (CC) e 11,36% (CB).

O ensaio 12 correspondeu às condições ótimas encontradas pela análise de desejabilidade para CA, CC e CB. No CA, o tempo predito calculado pelo modelo foi de 65,5 min, semelhante ao valor obtido experimentalmente em laboratório, de 65 min. Para CC, o tempo predito calculado pelo modelo foi de 33,7 min, próximo ao valor obtido experimentalmente em laboratório, de 30 min. Para CB, o tempo predito calculado pelo modelo foi de 172,2 min, próximo ao valor obtido experimentalmente em laboratório, de 169 min.

Assim, os modelos fornecem os tempos de ruptura de 10% da concentração inicial de fosfato que pode ser aplicado no intervalo estudado, ou seja:

- vazão afluyente de 1,30 a 4,00 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 6,50 a 8,50 g para CA;
- vazão afluyente de 3,0 a 5,0 mL min⁻¹ e massa do adsorvente de 0,65 a 1,0 g para CC e;
- vazão afluyente de 3,50 a 6,00 mL min⁻¹ e massa do CB de 0,10 a 0,27 g para CB.

5.8.2 Comparação das análises estatísticas

Na Tabela 66 são apresentadas as condições ótimas obtidas nos ensaios de adsorção em leito fixo para cada adsorvente estudado.

Tabela 66 - Condições ótimas obtidas para CA, CC e CB

Condições ótimas obtidas		
CA	Massa do adsorvente (g)	8,44*
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	1,30
CC	Massa do adsorvente (g)	5,00
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	1,00
CB	Massa do adsorvente (g)	0,27
	Vazão afluyente (mL min ⁻¹)	3,50

Legenda: *Não apresentou significância na análise estatística.

Fonte: Autoria própria (2023)

Nos planejamentos experimentais apenas o fator massa do adsorvente não apresentou significância na remoção do fosfato na coluna de leito fixo com CA. Ademais, a vazão afluyente foi significativa na remoção do fosfato na coluna de leito fixo com CA, CC e CB e a massa do adsorvente apresentou significância na remoção do fosfato na coluna de leito fixo com CC e CB.

Os tempos de ruptura de 10% da concentração inicial do fosfato observada nos ensaios com o ponto ótimo obtido variaram conforme o uso dos materiais, sendo de 65,58 min para CA, 33,74 min para CC e 172,25 min para CB.

É possível notar diferença entre os valores experimentais e preditos, que pode ser explicada pela presença de anomalias hidrodinâmicas, tais como caminhos preferenciais, zonas mortas e recirculação hidráulica em ensaios em coluna de leito fixo, como previamente observado por Freitas (2020).

Conforme Nascimento *et al.* (2020), o valor do ponto de ruptura, ou seja, o tempo em que a concentração no efluente atinge 1 mg L⁻¹, pode diminuir com o aumento da velocidade do fluido através do leito. Este fato foi constatado nos resultados obtidos nos ensaios em que se utilizaram maiores vazões afluyentes.

A partir das vazões ótimas obtidas foram calculadas as taxas de carga hidráulica superficial para cada material, que corresponderam aos valores de 1,19 mm min⁻¹, 0,91 mm min⁻¹ e 3,19 mm min⁻¹, para CA, CC e CB, respectivamente.

Além disso, é importante o conhecimento do parâmetro UR (taxa de uso do adsorvente), dada pela razão entre massa do adsorvente na coluna e o volume da solução tratada no ponto de ruptura. O UR (Tabela 67) pode ser utilizado em escala

real para conhecer a quantidade de adsorvente que será necessária para tratar certo volume de efluente.

Tabela 53 - Taxa de uso do adsorvente (UR)

	UR (g L ⁻¹)
CA	99,41
CC	6,66
CB	0,42

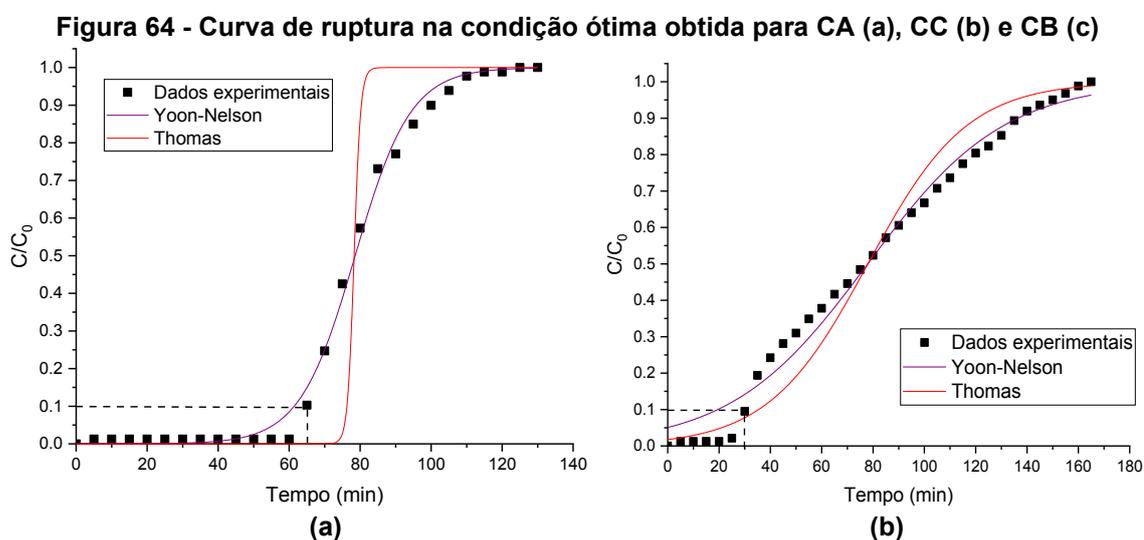
Fonte: Autoria própria (2023)

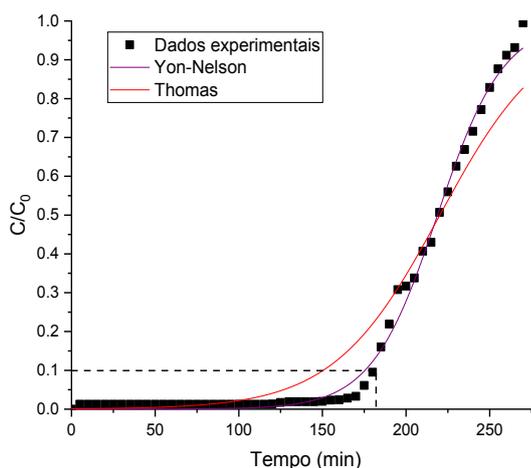
De acordo com a Tabela 67, CB representa o adsorvente com menor valor de UR, de 0,42 g L⁻¹, seguido por CC (6,66 g L⁻¹) e CA (99,41 g L⁻¹). Esses resultados expressam a importância da ativação do concreto aerado autoclavado também visando a diminuição do volume de adsorvente requerido para adsorção de fosfato, influenciando diretamente na redução da geração de resíduos.

5.8.3 Aplicação do modelo de Yoon-Nelson e modelo de Thomas nas condições ótimas

Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram aplicados para descrever os dados experimentais nas condições otimizadas da adsorção na coluna de leito fixo. A curva explica a dinâmica e a eficiência dos sistemas de adsorção contínua (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

As curvas de ruptura para CA, CC e CB são apresentadas na Figura 64 e os resultados podem ser observados na Tabela 68.





(c)

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 68 - Parâmetros obtidos pelos Modelos de Yoon-Nelson e Thomas

Parâmetros	Modelo de Yoon-Nelson	Modelo de Thomas
k (mL mg min ⁻¹)	0,127	0,099
R ²	0,996	0,904
CA R ² _{adj}	0,996	0,904
q _e (mg g ⁻¹)	0,092	0,090
Δq _e (%)	0,03	0,54
k (mL mg min ⁻¹)	0,067	0,005
R ²	0,985	0,973
CC R ² _{adj}	0,985	0,973
q _e (mg g ⁻¹)	1,548	1,289
Δq _e (%)	0,25	0,33
k (mL mg min ⁻¹)	0,051	9x10 ⁻⁶
R ²	0,995	0,954
CB R ² _{adj}	0,994	0,954
q _e (mg g ⁻¹)	24,064	24,950
Δq _e (%)	0,09	0,21

Nota: q_{exp CA} = 0,087 mg g⁻¹; q_{exp CC} = 1,401 mg g⁻¹; q_{exp CB} = 21,729

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 64 é possível notar que, inicialmente, a taxa de remoção de fosfato é próxima a 100%, ou seja, a concentração de fosfato na solução se mantém em um nível baixo, ou não pode ser detectado pelo método do ácido ascórbico.

As linhas tracejadas representam o ponto do tempo de ruptura (*breakthrough point*), que corresponde ao ponto em que 10% da concentração de fosfato de entrada ($C/C_0 = 0,1$, ou seja 1 mg L⁻¹) é atingida na saída da coluna. O ponto de ruptura foi alcançado com 65, 30 e 169 min de ensaio para CA, CC e CB, respectivamente, indicando que a eficiência de remoção de fosfato aumentou com a diminuição do tamanho da partícula.

Resultados similares foram observados por Liu *et al.* (2020) que encontraram maiores tempos de ruptura na adsorção do fosfato em menores granulometrias de concreto. De acordo com Menegaro *et al.* (2012) e Garcia e Sasaki (2019), quanto menor a granulometria dos materiais adsorventes na coluna de leito fixo, maior será a capacidade de empacotamento das partículas. O empacotamento é necessário para que a superfície do adsorvente esteja disponível para ocorrência da adsorção.

Os dados experimentais se ajustaram aos modelos avaliados com valores de R^2 superiores a 0,90, com destaque para o modelo de Yoon-Nelson que melhor descreveu o comportamento da adsorção na coluna de leito fixo com CA (R^2 de 0,996), CC (R^2 de 0,985) e CB (R^2 de 0,995). Yu *et al.* (2017) também observaram melhor ajuste dos dados de adsorção do fosfato em coluna de leito fixo com o modelo Yoon-Nelson (R^2 acima de 0,96).

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que os dados calculados pelo modelo de Yoon-Nelson e modelo de Thomas estão em concordância com os dados experimentais, devido aos baixos valores de desvio padrão normalizado (Δq_e) para CA (0,03% e 0,54%), CC (0,25% e 0,33%) e CB (0,09% e 0,21%).

As capacidades de adsorção do fosfato foram de 0,092, 1,548 e 24,06 mg g⁻¹ para CA, CC e CB, respectivamente, e similares às capacidades de adsorção experimentais de 0,087, 1,401 e 21,73 mg g⁻¹.

O modelo de Yoon-Nelson não se concentra em propriedades do adsorvato, tipo de adsorvente e outras características físicas do leito de adsorção. Conforme Patel (2019), este modelo assume que a taxa decrescente da adsorção é diretamente proporcional à adsorção do adsorvato nos adsorventes, como observado na Figura 68.

Com o aumento da vazão afluyente (CA: 1,3 mL min⁻¹, CC: 1,0 mL min⁻¹ e CB: 3,5 mL min⁻¹) ocorreu diminuição da taxa de velocidade (k) tanto no modelo de Yoon-Nelson (CA: 0,127 mL mg min⁻¹; CC: 0,067 mL mg min⁻¹ e CB: 0,051 mL mg min⁻¹) como no modelo de Thomas (CA: 0,099 mL mg min⁻¹; CC: 0,005 mL mg min⁻¹ e CB: 9x10⁻⁵ mL mg min⁻¹). Esse comportamento pode ser atribuído à interação dos adsorventes com alto teor de CaO (como é o caso do CB) com as moléculas do fosfato, resultando na diminuição da taxa de velocidade (k) e no aumento do tempo necessário para atingir o ponto de ruptura.

Garcia e Sasaki (2019) reportaram comportamento similar estudando o uso da cerâmica vermelha *in natura* e cerâmica vermelha ativada com cal na adsorção de

fosfato em leito fixo. Os autores obtiveram constante de Thomas de $0,0117 \text{ mL min}^{-1}$ para cerâmica vermelha *in natura* e $0,0063 \text{ mL min}^{-1}$ para cerâmica vermelha ativada, e atribuíram essa diminuição ao aumento da capacidade de adsorção devido à ativação química realizada na cerâmica vermelha.

Além disto, a diminuição das taxas de velocidade (k) ao comparar CA e CC com CB também pode ter relação com a diminuição do tamanho da partícula de $0,075 \text{ mm}$ no CA, $0,075 \text{ mm}$ no CC e $0,012 \text{ mm}$ no CB.

É importante ressaltar que os ensaios com os adsorventes CA, CC e CB ocorrem com diferentes variações, tais como massa do adsorvente, vazão afluyente e tempo de ruptura, e, portanto, as comparações dos parâmetros obtidos tornam-se mais dificultosas.

5.9 Ensaios com efluente industrial na condição ótima

As características físico-químicas do efluente bruto e do efluente pós-tratamento primário, antes e após a adsorção com CA, CC e CB, estão resumidas na Tabela 69.

O pH do efluente bruto (EB) e do efluente pós-tratamento primário (EPT) foi de 4,9 e 5,6, respectivamente. Após tratamentos com CA, CC e CB, foi observado um aumento nos valores de pH no EB (CA: 5,8; CC: 5,0 e CB: 5,5) e EPT (CA: 7,6; CC: 8,5 e CB: 11,35). O aumento de pH pode estar relacionado ao uso destes materiais adsorventes que apresentam em sua composição CaO. Quando o efluente entra em contato com CA, CC e CB, ocorre a liberação de íons Ca^{2+} , causando o aumento do pH (LIU *et al.*, 2020).

A remoção da turbidez atingiu 97,2% e 97,6% para EB e EPT após tratamento com CA, resultando nos valores médios de 18,5 UNT e 13,5 UNT após 22 h de ensaio, respectivamente. Em relação ao CC, as eficiências de remoção atingiram 95,6% e 98,4% para EB e EPT, resultando em 28,5 UNT e 8,5 UNT, após 150 min de ensaio, respectivamente. Para CB, foram obtidas remoções de turbidez de 87,0% e 98,1% para EB e EPT, resultando em 85,0 UNT e 10,5 UNT após 60 min de ensaio, respectivamente.

As elevadas concentrações de sólidos nas amostras dos efluentes podem estar relacionadas à presença de amido. As concentrações resultaram em $11,09 \text{ g L}^{-1}$ (EB) e $8,88 \text{ g L}^{-1}$ (EPT) de ST, $2,90 \text{ g L}^{-1}$ (EB) e $2,74 \text{ g L}^{-1}$ (EBT) de STF e de $8,19 \text{ g L}^{-1}$

(EB) e $2,74 \text{ g L}^{-1}$ (EPT) de STV. As concentrações de SST resultaram em $1,39 \text{ g L}^{-1}$ (EB) e $0,27 \text{ g L}^{-1}$ (EPT).

Foram obtidas elevadas concentrações de $\text{DQO}_{\text{total}}$ nas amostras do EB de 9652 mg L^{-1} e do EPT de 5892 mg L^{-1} , que podem estar relacionadas à elevada composição de matéria orgânica atribuída a presença de carboidratos (celulose e amido), sais e proteínas nesses efluentes. As eficiências de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ foram de 78,7%, 81,2% e 76,0% para CA, CC e CB, representando concentrações remanescentes de 1254 mg L^{-1} , 1110 mg L^{-1} e 1414 mg L^{-1} para EPT, respectivamente.

Por outro lado, não foram verificadas remoções de $\text{DQO}_{\text{total}}$ nos ensaios com efluente bruto, pois as eficiências resultaram em 0,73% para CA, 2,32% para CC e 1,15% para CB. Nesse caso, a eficiência de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ não foi efetiva no efluente EB, uma vez que este efluente apresentou alta carga de matéria orgânica. Assim, a adsorção foi encerrada em certo momento dos experimentos possivelmente pelo fato de não haver mais sítios disponíveis.

Yu et al. (2017) obtiveram 8,4% de remoção de DQO em efluente secundário de águas residuárias municipais e 2,6% de remoção em efluente doméstico bruto na adsorção utilizando cerâmica granular de argila.

As eficiências de remoção do fosfato nas amostras do EB resultaram em 64,7% (fosfato remanescente = $4,8 \text{ mg L}^{-1}$; $q_t = 0,20 \text{ mg g}^{-1}$) para CA, 92,6% (fosfato remanescente = $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; $q_t = 0,52 \text{ mg g}^{-1}$) para CC e 90,0% (fosfato remanescente = $1,35 \text{ mg L}^{-1}$; $q_t = 12,25 \text{ mg g}^{-1}$) para CB.

As eficiências de remoção do fosfato nas amostras do EPT resultaram em 83,14% (fosfato remanescente = $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; $q_t = 0,22 \text{ mg g}^{-1}$) para CA, 84,82% (fosfato remanescente = $1,8 \text{ mg L}^{-1}$; $q_t = 0,42 \text{ mg g}^{-1}$) para CC e 98,40% (fosfato remanescente = $0,19 \text{ mg L}^{-1}$; $q_t = 11,6 \text{ mg g}^{-1}$) para CB.

Os resultados indicaram eficiências de remoção mais baixas no tratamento de EB e EPT quando comparadas às eficiências obtidas com solução aquosa do fosfato preparada em laboratório. Esse fato pode ter relação com as características físico-químicas do efluente estudado, que possivelmente apresenta, além do fosfato, outros íons como nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), acetatos, citratos, amônio (NH_4^+), ferro (Fe^{2+}), ácidos húmicos, dentre outros, que podem influenciar no processo de adsorção devido à competição com fosfato nos sítios de ligação (MITROGIANNIS *et al.*, 2017; LEITE, 2022).

Abdel-Fatah *et al.* (2015) obtiveram resultados de caracterização de efluente de indústria de processamento de milho, semelhantes aos obtidos nessa pesquisa, com DQO de 8000 mg L⁻¹, fosfato de 12 mg L⁻¹ e pH variando de 5 a 8.

Os valores dos parâmetros obtidos para o efluente bruto também foram similares aos verificados por Ribas (2021) em amostras de efluente bruto de indústria de farinha de milho com pH (5,3), DQO (8864 mg L⁻¹), ST (7,6 g L⁻¹) e STF (3,0 g L⁻¹).

Tendo como principal objetivo a remoção de fosfato, o acompanhamento da atuação de outros parâmetros analisados no efluente traz uma complementação ao trabalho e aproxima à realidade do funcionamento de uma estação de tratamento de efluente.

As eficiências de remoção obtidas indicam que CA, CC e CB podem ser usados como adsorventes para remover fosfato em efluentes da indústria de processamento de farinha de milho. Para isso indica-se a adsorção como etapa auxiliar ou final ao tratamento de efluentes (polimento).

Além disso, meios adequados de disposição para esses adsorventes podem ser a estabilização por mistura com aglutinantes cimentícios, resinas poliméricas e outras misturas cimentícias (CLANCY *et al.*, 2013; ELETТА *et al.*, 2020), ou ainda por geopolimerização em alumina-silicatos (SULLIVAN *et al.*, 2010).

Tabela 54 - Características das águas residuárias brutas e pós-tratamento primário, antes e depois do tratamento com CA, CC e CB

Parâmetros	Efluente bruto - EB				Efluente pós-tratamento primário - EPT			
	Antes	CA	CC	CB	Antes	CA	CC	CB
pH	4,9 (0,1)	5,8 (0,1)	5,0 (0,1)	5,5 (0,1)	5,6 (0,1)	7,6 (0,1)	8,5 (0,1)	11,35 (0,1)
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2300 (100)	1900 (152)	1900 (209)	2130 (250)	1200 (100)	800 (80)	1100 (110)	1060 (105)
Turbidez (UNT)	653 (2,1)	18,5 (1,4)	28,5 (9,9)	85 (19,2)	565 (9,9)	13,5 (0,6)	8,5 (0,7)	10,5 (0,7)
Remoção (%)		97,20	95,63	87,00		97,61	98,50	98,14
DQO _{total} (mg L^{-1})	9652 (39,6)	9581 (20,7)	9428 (24,7)	9541 (540,0)	5892 (29,8)	1254 (237,0)	1110 (13,0)	1414 (26,6)
Remoção (%)		0,73	2,32	1,15		78,72	81,16	76,00
DQO _{solúvel} (mg L^{-1})	9488 (97,8)	7256 (35,5)	9472 (78,1)	9488 (97,2)	980 (54,0)	845 (19,2)	801 (14,5)	758 (17,9)
Remoção (%)		23,52	0,17	0,00		13,78	18,26	22,65
Fósforo Total (mg L^{-1})	13,6 (0,9)	4,8 (1,6)	1,0 (0,5)	1,35 (0,70)	11,86 (0,3)	2,0 (0,1)	1,8 (0,2)	0,19 (0,0)
Remoção (%)		64,70	92,64	90,00		83,14	84,82	98,40
ST (g L^{-1})	11,09 (2,8)	-	-	-	8,88 (1,6)	-	-	-
STF (g L^{-1})	2,90 (0,5)	-	-	-	2,74 (1,0)	-	-	-
STV (g L^{-1})	8,19 (1,2)	-	-	-	6,14 (2,3)	-	-	-
SST (g L^{-1})	1,39 (0,6)	-	-	-	0,27 (0,1)	-	-	-

Nota: Condições de ensaio para CA: 4,33 g, 22 h, 24 °C, 150 rpm; CC: 1,2 g, 150 min, 24 °C, 150 rpm; CB: 0,05 g, 60 min, 24 °C, 113,8 rpm; pH = potencial hidrogeniônico; DQO = demanda química de oxigênio (mg L^{-1}).

Fonte: A autoria própria (2023)

6 CONCLUSÕES

A ativação do concreto aerado autoclavado com cimento branco modificou algumas propriedades dos adsorventes. Foi constatada maior irregularidade e rugosidade na superfície do CC em relação ao CA, devido à presença de cristais de cálcio (presentes no CB) conforme observado nas análises de MEV, DRX e FRX.

Com a análise de FRX foi possível constatar que mais de 80% da composição do CA, CC e CB é de SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SO_3 . A ativação do CA com CB proporcionou aumento de 6 vezes no teor de CaO no CC. Após a adsorção, mudanças na composição dos adsorventes foram observadas, provavelmente, devido à quebra de ligações, formações de ligações químicas ou trocas iônicas entre os adsorventes e o fosfato.

A maior perda de massa no CC e CB observada nas análises termogravimétricas está relacionada à decomposição de portlandita, carbonatos de cálcio e água, presentes em maior proporção nestes adsorventes.

A análise de FTIR indicou presença da fase mineral calcita no CA, CC e CB. Após a adsorção, foi observado enfraquecimento das bandas que pode estar relacionado à substituição dos sítios ativos das hidroxilas por grupos fosfato nos adsorventes estudados.

O método de Boehm corroborou com o elevado valor de pH do CC e CB devido à predominância dos grupos básicos (CC $2,45 \text{ mmol g}^{-1}$ e CB $3,01 \text{ mmol g}^{-1}$) em relação aos grupos ácidos (CC 0 mmol g^{-1} e CB $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$). Todavia, para CA, foi verificada presença majoritária de grupos ácidos.

A presença de minerais como a calcita, quartzo e bornita foram verificados no CA e CC antes e após a adsorção. Além destes, também foram observados hematita e corundum no CB, que desapareceram após a adsorção, possivelmente devido à destruição de suas estruturas durante adsorção de fosfato.

A análise textural de adsorção e dessorção de N_2 indicou que os adsorventes apresentam características mesoporosas. A ativação do CA com CB contribuiu para aumento de 1,75 vezes do volume total de poros no CC.

As variáveis significativas para a adsorção de fosfato foram determinadas pelo DCCR, bem como as condições ótimas de ensaio obtidas pela análise de deseabilidade. As eficiências de remoção nas condições ótimas previstas pelos

modelos foram de 99,99% para CA (pH 6,35, granulometria 7,44 mm e massa do adsorvente 4,33 g), 99,99% para CC (pH 6,53 e massa do adsorvente 1,20 g) e 96,80% para CB (pH: 7,50, massa do adsorvente 0,05 g e agitação 113,8).

Nos processos cinéticos de adsorção, a quimissorção descreveu melhor a adsorção para CA (q_t 0,29 mg g⁻¹) com tempo de equilíbrio de 22 h e CC (q_t 0,54 mg g⁻¹) com tempo de equilíbrio de 150 min. Em relação aos ensaios cinéticos com CB (q_t 54,68 mg g⁻¹), a quimissorção e a fisissorção descreveram melhor a adsorção, com tempo de equilíbrio de 60 min. As eficiências de remoção por adsorção foram de 98,1% e 98,2% e 99,6 %, para CA, CB e CC, respectivamente.

Quanto às isotermas de adsorção, os dados se ajustaram melhor aos modelos de Freundlich para CA (q_t 9,10 mg g⁻¹), caracterizando a ocorrência de fisissorção e adsorção em multicamadas. Para CC (q_t 3,90 mg g⁻¹), os dados se ajustaram melhor aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, indicando a ocorrência de quimissorção. Para CB (q_t 59,53 mg g⁻¹), foi verificado melhor ajuste aos modelos de Redlich-Peterson, Freundlich e Langmuir, apontando a ocorrência de quimissorção com influência da fisissorção.

A termodinâmica da adsorção no CA, CC e CB é caracterizada como processo exotérmico e espontâneo, com aumento da capacidade de adsorção em relação ao aumento da temperatura.

Para os ensaios de dessorção foi utilizada a solução regenerante NaOH 1 M para CA e CC. Para CB não foi verificada dessorção de fosfato nas condições estudadas. Nos estudos cinéticos de dessorção, foi constatado melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira-ordem para CA (q_t 0,19 mg g⁻¹; tempo de equilíbrio: 28 h) e de pseudo-segunda-ordem para CC (q_t 0,39 mg g⁻¹; tempo de equilíbrio 36 h) com eficiências de dessorção de 57,0 e 36,4%, respectivamente.

Quanto aos ensaios isotérmicos de dessorção, o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido pelo modelo de Sips para CA (q_t 0,45 mg g⁻¹) e CC (q_t 1,97 mg g⁻¹). Os ensaios termodinâmicos de dessorção demonstraram que o processo ocorreu de forma exotérmica e espontânea para CA e CC.

Os prováveis mecanismos de adsorção observados para CA, CC e CB foram atração eletrostática, precipitação, troca de ligantes e preenchimento de poros. Em contrapartida, os possíveis mecanismos de dessorção de fosfato observados para CA e CC foram a repulsão eletrostática e a troca iônica.

Em relação aos ciclos de adsorção/dessorção de fosfato, as eficiências de adsorção diminuíram após os seis ciclos, de 98,1% para 47,7% com CA e de 98,0% para 42,8% com CC. A eficiência de dessorção aumentou após os seis ciclos para CA, de 46,1% para 51,1%. Entretanto para CC, a eficiência de dessorção diminuiu de 25,8% para 3,4%.

Nos ensaios de coluna de leito fixo, as variáveis que apresentaram significância para CC e CB foram vazão afluyente e massa do adsorvente. Para CA, apenas a vazão afluyente foi significativa.

As condições ótimas encontradas para os adsorventes foram: 8,44 g e 1,30 mL min⁻¹ para CA (R² de 0,89), 5,00 g e 1,00 mL min⁻¹ para CC (R² de 0,84), 0,27 g e 3,50 mL min⁻¹ para CB (R² de 0,91).

Por fim, as eficiências de remoção do fosfato dos efluentes da indústria de farinha de milho atingiram 64,7%, 92,6% e 90,0% para as amostras dos efluentes brutos e de 83,1%, 84,8% e 98,4% para as amostras dos efluentes pós-tratamento primário usando CA, CC e CB, respectivamente. Esses resultados indicam que os materiais de construção testados tem potencial adsorvente para reduzir a concentração do fosfato.

De modo geral, o compósito formado a partir da mistura do concreto aerado autoclavado com cimento branco pode ser considerado um adsorvente alternativo adequado para aumentar a capacidade de adsorção e dessorção de fosfato. Além disso, a ativação reduziu o tempo de equilíbrio e a massa adsorvente necessária para esses processos. A diminuição da massa requerida, devido à ativação, propicia menores volumes de resíduos gerados após o processo de adsorção, e consequentemente a redução de custos com sua destinação e disposição final.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Realizar testes cinéticos de adsorção variando diferentes concentrações de fosfato (mais elevadas);
- Investigar o comportamento do uso de efluente industrial em ciclos de adsorção e dessorção de fosfato;
- Conduzir testes de dessorção de fosfato em coluna de leito fixo para investigar a capacidade dessortiva nas condições estudadas;
- Conduzir testes de adsorção de fosfato em coluna de leito fixo utilizando efluente real;

- Analisar características físico-químicas e texturais dos materiais adsorventes após a dessorção de fosfato;
- Investigar a hipótese de incorporar os materiais adsorventes (após a adsorção e dessorção) desse estudo em misturas cimentícias para fins de reaproveitamento e destinação dos resíduos gerados; e
- Estudar possíveis meios para a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-FATAH, M. A.; SHERIF, H. O.; HAWASH, S. I. Investigation on wastewater treatment of maize processing effluent. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 7, p. 264-268, 2015.
- AN, F. Q.; LI, H. F.; GUO, X. D.; GAO, B. J.; HU, T. P.; GAO, J. F. Novel ionic surface imprinting technology: design and application for selectively recognizing heavy metal ions. **RSC advances**, v. 9, n. 5, p. 2431-2440, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13812**: água – determinação de cálcio e magnésio – método da espectrometria de absorção atômica por chama. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13438**: blocos de concreto celular autoclavado: especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 248**: agregados – determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12989**: cimento Portland branco. Rio de Janeiro: ABNT, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9898**: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **ABRELPE**: Panorama dos resíduos sólidos 2020. São Paulo: ABRELPE, 2021.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1967.
- ADNAN, S. H.; RONI, N. A.; HAMDAN, R.; YASSIN, N. I. M.; KAMARULZAMAN, N. A. A. New Design of Recycled Concrete Aggregates as an Aerated Filter for Removal of Phosphorus. **Journal of Physics: Conference Series**, IOP Publishing, v. 1049, n. 1, p. 012018, jul. 2018.
- AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptusheathiana bark biomass. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 3, p. 2343-2364, 2016.
- AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; USMAN, M.; KIZITO, S.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 528, p. 145–155, 2018.
- AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2 - Theoretical models. **Journal of the Chemical Society**, v. 73, p. 456-464, 1977.

AHN, S.; WERNER, D.; KARAPANAGIOTI, H. K.; MCGLOTHLIN, D. R.; ZARE, R. N.; LUTHY, R. G. Phenanthrene and pyrene sorption and intraparticle diffusion in polyoxymethylene, coke, and activated carbon. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 17, p. 6516-6526, 2005.

ALFREDO, A. P. C. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2019.

ALMALIKY, E. A.; GZAR, H. A. Geomaterials as cost effective sorbent to remove fluoride from water. **Key Engineering Materials**, v. 870, p. 107-121, 2020.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, n. 1, p. 79–84, jan. 2010.

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

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3838-1980**: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. ASTM, 1999.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2867 (2004)**: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon. ASTM, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5832-1998 (2003)**: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon. ASTM, 2003.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2866-1994 (1998)**: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. ASTM, 1998.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6226 (2005)**: Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics. ASTM, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA**: Resolução RE n. 899. ANVISA, 2003.

AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. D.; MENEZES, E. D. A.; NOGUEIRA, A. R. D.; MATTOSO, L. H. C. Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1643-1649, 2008.

BABIC, B. M.; MILONJIĆ, S. K.; POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIC, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.

BACELO, H.; PINTOR, A. M.; SANTOS, S. C.; BOAVENTURA, R. A.; BOTELHO, C. M. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122566, 2020.

BARDINI, C. **Análise micro estrutural do concreto produzido com agregados reciclados sob altas temperaturas**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade do Extremo Sul Catarinense, Tubarão, 2019.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373, 1951.

BARRETO, M. F. Análise microestrutural de blocos de concreto celular autoclavado (BCCA) com o auxílio de métodos instrumentais. **Conexão ciência (Online)**, v. 7, n. 2, p. 38-63, 2012.

BARROW, N. J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. **Journal of soil science**, v. 34, n. 4, p. 733-750, 1983.

BAO, T.; CHEN, T.; WILLE, M. L.; CHEN, D., BIAN, J., QING, C.; FROST, R. L. Advanced wastewater treatment with autoclaved aerated concrete particles in biological aerated filters. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 188-194, 2016.

BENSTOEM, F.; PINNEKAMP, J. Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 2, p. 279-285, 2017.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149, 2002.

BOER, M. A.; WOLZAK, L.; SLOOTWEG, J. C. Phosphorus: reserves, production, and applications. In: **Phosphorus recovery and recycling**, Springer, Singapore, p. 75-100, 2019.

BORNE, K. E. Floating treatment wetland influences on the fate and removal performance of phosphorus in stormwater retention ponds. **Ecological engineering**, v. 69, p. 76-82, 2014.

BOUAMRA, F.; DROUICHE, N.; ABDI, N.; GRIB, H.; MAMERI, N.; LOUNICI, H. Removal of phosphate from waste water by adsorption on marble waste: effect of process parameters and kinetic modeling. **International Journal of Environmental Research**, v. 12, n. 1, p. 13-27, 2018

BRASIL. **Lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Brasília: Casa Civil, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 15 jun. 2022.

BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. 3. ed. Londres: IWA publishing, 2016.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes *In*: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO. 6, 2006, Maringá, **Anais [...]**. Maringá, PR, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUNCE, J. T.; NDAM, E.; OFITERU, D.; MOORE, A.; GRAHAM, W. D. A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. **Frontiers in Environmental Science**, v.6, n. 8, p.1-15, 2018.

CABRAL, L. L.; PEREIRA, I. C.; PERRETTO, F.; NAGALLI, A.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; PASSIG, F. H.; CARVALHO, K. Q. Adsorption and desorption of phosphate onto chemically and thermochemically pre-activated red ceramic waste: Characteristics, batch studies, and mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106695, 2021.

CANEVESI, R. L. S.; GRANDE, C. A.; DE OLIVEIRA, L. H.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A.; BORBA, C. E. Modelagem do processo de separação de CH₄ e CO₂ por adsorção em coluna de leito fixo. In: 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 2018, Gramado. **Anais [...]** Gramado: UFSM, 2018. p. 1-8.

CARBONE, C. E. **Pastas de cimento branco modificadas com diferentes tipos de látex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

CASTELLAR, J. et al. Crushed Autoclaved Aerated Concrete (CAAC), a Potential Reactive Filter Medium for Enhancing Phosphorus Removal in Nature-Based Solutions - Preliminary Batch Studies. **Water**, v. 11, n. 7, p. 1442, 2019.

CHATTERJEE, A.; ABRAHAM, J. Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review. **Biotechnology letters**, v. 41, n. 3, p. 319-333, 2019.

CHEN, N.; FENG, C.; ZHANG, Z.; LIU, R.; GAO, Y.; Li, M.; SUGIURA, N. Preparation and characterization of lanthanum (III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution. **Journal of the Taiwan institute of chemical engineers**, v. 43, n. 5, p. 783-789, 2012.

CHEN, D. et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus using autoclaved aerated concrete particles in biological aerated filters. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 41, p. 19402-19410, 2016.

CHOI, K.; KIM, S.; KIM, S. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 38-43, 2008.

CLAVEAU-MALLET, D.; WALLACE, S.; COMEAU, Y. Removal of phosphorus, fluoride and metals from a gypsum mining leachate using steel slag filters. **Water research**, v. 47, n. 4, p. 1512-1520, 2013.

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

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e aplicações**. São Carlos: RIMA Editora, 2004.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 357, de 17 de março de 2005**.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.; WHITE, S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. **Global environmental change**, v. 19, n. 2, p. 292-305, 2009.

COOPER, J.; LOMBARDI, R.; BOARDMAN, D.; CARLIELL-MARQUET, C. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. **Resources Conservation Recycling**, v. 57, p. 78-86, 2011.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia química**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979.

COUTO JUNIOR, O. M.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A.; BARROS, M. A. S. D. Effect solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 1, p. 68-77, 2015.

DAL FERRO, N.; IBRAHIM, H.M.S.; BORIN, M.; Newly-established free water-surface constructed wetland to treat agricultural waters in the low-lying Venetian plain: Performance on nitrogen and phosphorus removal. **Science of the Total Environmental**, v. 639, n. 1, p. 852-859, 2018.

DARKO, A.; CHAN, A. P.; OWUSU-MANU, D. G.; AMEYAW, E. E. Drivers for implementing green building technologies: An international survey of experts. **Journal of cleaner production**, v. 145, p. 386-394, 2017.

DÁVILA, I. V. J. **Remoção de Vermelho Reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al , Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DEBOUCHA, W.; LEKLOU, N.; KHELIDJ, A., OUDIIT, M. N. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. **Construction and Building Materials**, v. 146, n. 1, p. 687-701, 2017.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DE GODOI, L. A. G.; COSTA, R. B.; GUERRERO, R. B. S.; SANTOS, C. E. D.; MIRANDOLA, C. A. S.; ADORNO, M. A. T. Métodos analíticos aplicados ao monitoramento de processos biológicos de tratamento de águas residuárias. **Manual de Laboratório**. 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Leandro-Augusto-godoi/publication/352664896_Metodos_analiticos_aplicados_ao_monitoramento_de_processos_biologicos_de_tratamento_de_aguas_residuarias/links/60d21da7a6fdcc58baa9087/Metodos-analiticos-aplicados-ao-monitoramento-de-processos-biologicos-de-tratamento-de-aguas-residuarias.pdf. Acesso em: 10 out. 2021.

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 Data**, v. 30, n. 1, p. 187- 439, 2001.

DE MELO SILVA, G. T.; RIBEIRO, C. C.; RIBEIRO, S. E. C.; DE OLIVEIRA, D. M.; DE OLIVEIRA, W. S.; ALMEIDA, M. L. B. Resíduos de construção e demolição em tecnologia de concreto: uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 46883-46896, 2020.

DENG, Y.; WHEATLEY, A. Mechanisms of phosphorus removal by recycled crushed concrete. **International Journal Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 2, p. 357, 2018.

DE SOUSA, J. T.; DO CANTO, C. S. A.; HENRIQUE, I. N.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S. Avaliação do tempo de retenção celular e da concentração do esgoto na remoção biológica de nutrientes: remoção de nutrientes em reatores em batelada sequencial. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 6, p. 319-333, 2021.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de Água e Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos: Ldibe, 2011.

DILLALO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.

DIONISIOU, N. S.; MATSI, T.; MISOPOLINOS, N. D. Phosphorus adsorption–desorption on a surfactant-modified natural zeolite: a laboratory study. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 1, p. 1-10, 2013.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n. 1, p. 25-44, 2013.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. Dissertação (Mestrado em controle de qualidade) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOS REIS, G. S.; CAZACLIU, B. G.; CORREA, C. R.; OVSYANNIKOVA, E.; KRUSE, A.; SAMPAIO, C. H.; DOTTO, G. L. Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertiliser. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 8, n. 1, p. 103605, 2020.

DOS SANTOS, B. A. **Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A., Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: stirring rate effect in kinetics and mechanism, **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 164–170, 2011.

EDET, U. A.; IFELEBUEGU, A. O. Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste. **Processes**, v. 8, n. 6, p. 665, 2020.

ELNEMR, A. **Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption onto ammonium-functionalized mesoporous silica**. Québec: ABIR ELNEMR, 2009.

FANG, D.; HUANG, L.; FANG, Z.; ZHANG, Q.; SHEN, Q.; LI, Y.; JI, F. Evaluation of porous calcium silicate hydrate derived from carbide slag for removing phosphate from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, n. 1, p. 1-11, 2018.

FAOSTAT, F. **World Fertilizer Trends and Outlook to 2020**. Food and agriculture organization of the United Nations. 2017.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

FREITAS, D. C. **Adsorção e dessorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando adsorvente alternativo de lodo de esgoto sanitário (biocarvão)**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Journal Physikal Chemie**, v. 57, p. 385–470, 1907.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEM, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FU, W. G.; LI, P. P. Characteristics of phosphorus adsorption of aerated concrete in wastewater treatment. **Advanced Materials Research**, v. 183, p. 466-470, 2011.

GALANTE, R. M.; MARA, G. N.; MACHADO, R. Modelagem e simulação do processo de extração de inulina a partir do alho (*Allium sativum* L. var. chonan) em batelada para diferentes temperaturas, **Brazilian Journal Food Technology**, v. 13, p. 174–181, 2010.

GARCIA, R. D.; SASSAKI, L. F. P. **Comparação da adsorção de fósforo em solução aquosa por coluna de leito fixo utilizando cerâmica vermelha in natura e pré-ativada por solução de cal.** 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2003.

GEANKOPLIS C. J. **Transport Processes and Unit Operations**, 3. ed. Estados Unidos: Prentice Hall, 1993.

GEMELLII, E.; LOURENCI, S.; FOLGUERAS, M. V.; CAMARGO, N. H. Assessment of industrial wastes in mortar layers deposited on stainless steel sheets of sinks. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 336-344, 2004.

GHANE, A.; DIZAJI, H. R. Growth and characterization of a unidirectional EDTA Added KDP single crystal by the SR method. **Chinese Journal of Physics**, v. 50, n. 4, p. 652-658, 2012.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GLOBAL CEMENT, **White cement review**. 2015. Disponível em: <<https://www.globalcement.com/magazine/articles/890-white-cement-review>>. Acesso em: 13 fev 2022.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; SALZBERG, H. W. Adsorption surface area and porosity. **Journal of the electrochemical society**, v. 114, n. 11, p. 279, 1967.

GU, D.; ZHU, X.; VONGSAY, T.; HUANG, M. Phosphorus and Nitrogen Removal Using Novel Porous Bricks Incorporated with Wastes and Minerals. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 22, n. 5, p. 1349–1356, 2013.

GU, W.; LI, X.; XING, M.; FANG, W.; WU, D. Removal of phosphate from water by amine-functionalized copper ferrite chelated with La (III). **Science of the Total Environment**, v. 619, p. 42-48, 2018.

GULYÁS, A; GENÇ, S.; CAN, Z. S.; SEMERCI, N. Phosphate recovery from sewage sludge supernatants using magnetic nanoparticles. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101843, 2021.

GUO, Z.; LI, J.; GUO, Z.; GUO, Q.; ZHU, B. Phosphorus removal from aqueous solution in parent and aluminum-modified eggshells: thermodynamics and kinetics,

adsorption mechanism, and diffusion process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 1, p. 14525-14536, 2017.

HADI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; MCKAY, G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: study of residual errors. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 408-416, 2010.

HAMAD, B. S. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 4, p. 161-167, 1995.

HAQUE, S. E. How effective are existing phosphorus management strategies in mitigating surface water quality problems in the US?. **Sustainability**, v. 13, n. 12, p. 6565, 2021.

HEREK, L. C.; HORI, C. E.; REIS, M. H. M.; MORA, N. D.; TAVARES, C. R. G.; BERGAMASCO, R. Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 951-959, 2012.

HERMASSI, M., VALDERRAMA, C., MORENO, N., FONT, O., QUEROL, X., BATIS, N. H., CORTINA, J. L. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 1, p. 160-169, 2017.

HO, Y. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HONG, S. H.; NDINGWAN, A. M.; YOO, S. C.; LEE, C. G.; PARK, S. J. Use of calcined sepiolite in removing phosphate from water and returning phosphate to soil as phosphorus fertilizer. **Journal of Environmental Management**, v. 270, n.1, p. 110817, 2020.

HOPPEN, M. I.; CARVALHO, K. Q.; FERREIRA, R. C.; PASSIG, F. H.; PEREIRA, I. C.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; LENZI, M. K.; BOTTINI, R. C. R. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

HUANG, W.; ZHANG, Y.; LI, D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: a review. **Journal of Environment management**, v. 193, n. 1, p. 470-482, 2017.

HUO, S.; MA, C.; XI, B.; SU, J.; ZAN, F.; JI, D.; HE, Z. Establishing eutrophication assessment standards for four lake regions, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, p. 2014-2022, 2013.

HUSSAIN, S.; KAMRAN, M.; KHAN, S. A.; SHAHEEN, K.; SHAH, Z.; SUO, H.; GHANI, U. Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, n. 1, p. 383-394, 2021.

IAWQ. Activated sludge model. International Association on Water Quality. [s.l]: **IAWQ Scientific and Technical Reports**, [s.v], n. 2, 1995.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of hazardous materials**, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018.

INYANG, M. I.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; MOSA, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; OK, Y. S.; CAO, X. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 46, p. 406–433, 2016.

BOOK, G. **Compendium of chemical terminology**. International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 528, 2014.

IVANOVIĆ, M. Š.; SMIČIKLAS, I.; PEJANOVIĆ, S. Analysis and comparison of mass transfer phenomena related to Cu²⁺ sorption by hydroxyapatite and zeolite. **Chemical engineering journal**, v. 223, n. 1, p. 833-843, 2013.

JALALI, M.; PEIKAM, E. N. Phosphorus sorption–desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river, Hamedan, Iran, related to their composition. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 1, p. 537-552, 2013.

JASINSKI, S. M. **Mineral commodity summaries: Phosphate rock**. Washington: US Geological Survey, 2017.

JENSEN, S. M.; SØHOEL, H.; BLAIKIE, F. H.; ARIAS, C. A.; BRIX, H. Sustained Phosphorus Removal by Calcareous Materials in Long-Term (Two Years) Column Experiment. **Water**, v. 14, n. 5, p. 682, 2022.

JIANG, S.; WANG, J.; QIAO, S.; ZHOU, J. Phosphate recovery from aqueous solution through adsorption by magnesium modified multi-walled carbon nanotubes. **Science of The Total Environment**, v. 796, n. 1, p. 148907, 2021.

JIAQUAN, H.; JIAQUAN, H.; LIXUAN, Z.; YUEJIN, D. U.; XIAOYING, W. U.; XUXIN, H. Effect of phosphorus removal by aluminum modified autoclaved aerated concrete. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, v. 14, n. 8, p. 2134-2140, 2020.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JIN, J.; LIN, Y.; ZHANG, J.; WU, S.; CAO, Y.; LIANG, P.; ZHANG, J.; WONG, M. H.; WANG, M.; SHAN, S.; CHRISTIE, P. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal Hazardous Materials**, v. 320. p. 417-426, 2016.

JUNG, K. W.; HWANG, M. J.; AHN, K. H.; OK, Y. S. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable

adsorptive media. **International journal of environmental science and technology**, v. 12, n. 10, p. 3363-3372, 2015a.

JUNG, K. W.; HWANG, M. J.; JEONG, T. U.; AHN, K. H. A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation. **Bioresource technology**, v. 191, p. 342–345, 2015b

JUNG, K.; JEONG, T. U.; CHOI, J. W.; AHN, K. H.; LEE, S. H. Adsorption of phosphate from aqueous solution using electrochemically modified biochar calcium-alginate beads: batch and fixed-bed column performance. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 23-32, 2017.

JUSTINO, C. I. L.; ROCHA-SANTOS, T. A.; DUARTE, A. C. Review of analytical figures of merit of sensors and biosensors in clinical applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 10, p. 1172–1183, 2010.

JUSTO-REINOSO, I.; CAICEDO-RAMIREZ, A.; SRUBAR III, W. V.; HERNANDEZ, M. T. Fine aggregate substitution with acidified granular activated carbon influences fresh-state and mechanical properties of ordinary Portland cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 207, n. 1, p. 59-69, 2019.

KALPANA, M.; MOHITH, S. Study on autoclaved aerated concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, n. 1, p. 894-896, 2020.

KARAGEORGIU, K.; PASCHALIS, M.; ANASTASSAKIS, G.N.; Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent, **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 447–452, 2007.

KARCZMARCZYK, A.; BARYŁA, A.; AGNIESZKA, B. Effect of P-Reactive Drainage Aggregates on Green Roof Runoff Quality. **Water**, v. 6, n. 1, p. 2575–2589, 2014.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

KILPIMAA, S.; RUNTTI, H.; KANGAS, T.; LASSI, U.; KUOKKANEN, T. Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 1354-1364, 2015.

KIM, E. H.; YIM, S. B.; JUNG, H. C.; LEE, E. J. Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 690-697, 2006.

KOH, K. Cost-effective phosphorus removal from aqueous solution by a chitosan/lanthanum hydrogel bead: material development, characterization of uptake process and investigation of mechanisms. **Chemosphere**, v. 286, p. 131458, 2022.

KONING, N. B. J.; VAN ITTERSUM, M. K.; BECX, G. A.; VAN BOEKEL, M. A. J. S.; BRANDENBURG, W. A.; VAN DEN BROEK, J. A.; SMIES, M. Long-term global

availability of food: continued abundance or new scarcity? *NJAS Wageningen, Journal of Life Sciences*, v. 55, n. 3, p. 229–292, 2008.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Investigations on the adsorption efficiency of iron oxide coated cement (IOCC) towards As (V)—kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 273, n. 1-3, p. 121-128, 2006.

KUMARA, G. M. P.; KAWAMOTO, K.; SAITO, T.; HAMAMOTO, S.; ASAMOTO, S. Evaluation of autoclaved aerated concrete fines for removal of Cd (II) and Pb (II) from wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, v. 145, n. 11, p. 04019078, 2019.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: experiments and phenomenological modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 248, n.1, p. 327-336, 2014.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 1, p. 1-39, 1898.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society*, v. 40, p. 1361–1403, 1918

LEE, W.; KIM, J. Phosphate recovery from anaerobic digestion effluent using synthetic magnetite particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 1, p. 107103, 2022.

LEITE, C. N. **Recuperação de fósforo em estações de tratamento de esgoto através da coagulação-floculação e adsorção**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

LENG, L.; YUAN, X.; HUANG, H.; SHAO, J.; WANG, H.; CHEN, X.; ZENG, G. Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. *Applied Surface Science*, v. 346, n. 1, p. 223-231, 2015.

LI, H.; LI, Z.; ZHANG, X.; LI, Z.; LIU, D.; LI, T.; ZHANG, Z. The effect of different surface materials on runoff quality in permeable pavement systems. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 26, p. 21103-21110, 2017.

LI, W.; ZENG, L.; KANG, Y.; ZHANG, Q.; LUO, J.; GUO, X. A solid waste, crashed autoclaved aerated concrete, as a crystalline nucleus for the removal of low concentration of phosphate. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 30, p. 14169-14177, 2016.

LI, R.; WANG, J. J.; ZHOU, B.; AWASTHI, M. K.; ALI, A.; ZHANG, Z.; MAHAR, A. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated

magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. **Bioresource technology**, v. 215, p. 209-214, 2016.

LI, B.; BOIARKINA, I.; YOUNG, B.; YU, W.; SINGHAL, N. Prediction of future phosphate rock: a demand based model. **Journal of Environmental Informatics**, v. 31, n. 1, p. 41-53, 2018.

LI, W.; ZENG, L.; LIN, S.; ZENG, F.; FAN, Z.; HUANG, Z. Synthesis and behavior of a magnetic composite based on crushed autoclaved aerated concrete for low-concentration phosphate removal. **Desalination and Water Treatment**, v. 140, p. 189-198, 2019.

LIU, C.; KROEZE, C.; HOEKSTRA, A. Y.; GERBENS-LEENES, W. Past and future trends in grey water footprints of anthropogenic nitrogen and phosphorus inputs to major world rivers. **Ecological indicators**, v. 18, n. 1, p. 42-49, 2012.

LIU, R.; CHI, L.; WANG, X.; WANG, Y.; SUI, Y.; XIE, T.; ARANDIYAN, H. Effective and selective adsorption of phosphate from aqueous solution via trivalent-metals-based amino-MIL-101 MOFs. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, n. 1, p. 159-168, 2019a.

LIU, D.; ZHU, H.; WU, K.; WANG, F.; ZHAO, X.; LIAO, Q. Understanding the effect of particle size of waste concrete powder on phosphorus removal efficiency. **Construction and Building Materials**, v. 236, n. 1, p. 117526, 2020.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SARTRE DE VICENTE, ME Sastre. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1649-1655, 2006.

LUNA, F. M. T. **Estudos de adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, 2007.

LUO, H.; ZENG, X.; LIAO, P.; RONG, H.; ZHANG, T. C.; ZHANG, Z. J.; MENG, X. Phosphorus removal and recovery from water with macroporous bead adsorbent constituted of alginate-Zr⁴⁺ and PNIPAM-interpenetrated networks. **International journal of biological macromolecules**, v. 126, n. 1, p. 1133-1144, 2019.

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

MANJUNATH, S. V.; KUMAR, M. Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, n. 1, p. 525-534, 2018.

MARGON, P. V.; YOUNG, B.; YU, W.; SINGHAL, N. **Influência do uso das cinzas de carvão mineral de termelétrica em argamassas de revestimento: dosagem por curvas granulométricas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; FRÍAS, M. The effect of curing temperature on white cement hydration, **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1344-1348, 2009.

MAVHUNGU, A.; MBAYA, R.; MASINDI, V.; FOTEINIS, S.; MUEDI, K. L.; KORTIDIS, I.; CHATZISYMEON, E. Wastewater treatment valorisation by simultaneously removing and recovering phosphate and ammonia from municipal effluents using a mechano-thermo activated magnesite technology. **Journal of environmental management**, v. 250, n. 1, p. 109493, 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MCKAY G.; BINO M. J. Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water, **Environmental Pollution**, v. 66, n. 1, p. 33-53, 1990.

MELO, C. V.; GOMES, P. C. C.; MORAES, K. A. M. Avaliação de composições de concreto autoadensável a partir da distribuição granulométrica e de parâmetros de graduação de agregados. **Matéria**, v. 26, n. 1, 2022.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Brasil: McGraw Hill, 2016.

MENDES, L. R. D.; TONDESKI, K.; IVERSEN, B. V.; KJAERGAARD, C. Phosphorus retention in surface-flow constructed wetlands targeting agricultural drainage water. **Ecological Engineering**, v. 120, n. 1, p. 94–103, 2018.

MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; FREITAS, M. M. A.; SIEBIELEC, G.; STUCZYNSKI, T.; FIGUEIREDO, J. L. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, n. 1-2, p. 169-177, 2005.

MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; BETIOLI, A. M.; DOMINGUINI, L. Cinética de Adsorção de Azul de Metileno por resíduos de cerâmica. **Revista Técnico-Científica do IFSC**, p. 704-704, 2012.

MITROGIANNIS, D.; PSYCHOYOU, M.; BAZIOTIS, I.; et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, n. 1, p. 510–522, 2017.

MONTEIRO, R.; GOMES, P.C.C.; MELO, K.A.; Composições de agregados para obtenção de concreto autoadensável. **IV Congresso Ibero Americano sobre Betão Auto-Compactável – BAC2015**, p 205-214, 2015.

MOR, S.; CHHODEN, K.; NEGI, P.; RAVINDRA, K. Utilization of nano-alumina and activated charcoal for phosphate removal from wastewater. **Environmental Nanotechnology Monitoring & Management**, v. 7, n. 1, p. 15-23, 2017.

MOREIRAS, S.; MONTANHER, O. C.; BARALDI, C.; CAMARGO, D. Avaliação de jazidas de areia quartzosa para a produção de concreto a base de cimento portland. **Geosul**, v. 33, n. 66, p. 292-303, 2018.

MORESOVÁ K.; SKVÁRA F. White cement-properties, manufacture, prospects. **Ceramics Silikáty**, v. 45, n. 4, p. 158-163, 2001.

MOSCOFIAN, A. S. O. **Filossilicatos de Magnésio e Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizados para o Uso na Remoção de Corantes Industriais**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MOTA, S.; VON SPERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. vol. 1. Rio de Janeiro: PROSAB/FINEP, p. 430, 2009.

NAGALLI, A. **Gerenciamento de resíduos sólidos na construção civil**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2022.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NATIONAL DEVELOPMENT AND REFORM COMMISSION. **The Annual Report on Comprehensive Utilization of Resources of China**. National Development and Reform Commission: Beijing, China, 2014.

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

NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; LEE, D. J.; BUI, X. T. Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: potential and obstacles. **Bioresource technology**, v. 169, n. 1, p. 750-762, 2014.

NUNES, K. R. A.; MAHLER, C. F. Comparison of construction and demolition waste management between Brazil, European Union and USA. **Waste Management & Research**, v. 38, n. 4, p. 415-422, 2020.

NURYADIN, A.; IMAI, T. Phosphorus desorption and recovery from aqueous solution using amorphous zirconium hydroxide/MgFe layered double hydroxides composite. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, p. 012107, 2021.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C. B.; LOIOLA, A. R.; NASCIMENTO, R.F. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. **ACS Omega**, v. 5, n. 7, 2020, p. 3346-3357

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

PAP, S.; KIRK, C.; BREMNER, B.; SEKULIC, M. T.; SHEARER, L.; GIBB, S. W.; TAGGART, M. A. Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluent. **Water research**, v. 173, p. 115573, 2020.

PASQUALINI, J. P. **Adsorção de fósforo por óxido-hidróxido de ferro produzido a partir de lixiviado da pirita da mineração de carvão**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1-17, 2019.

PETZOLDT, C. S.; LEZCANO, J. P.; MOREDA, I. L. Removal of orthophosphate and dissolved organic phosphorus from synthetic wastewater in a combined struvite precipitation-adsorption system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103923, 2020.

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

PINTO, R. L. S.; SILVA, K. C. S.; CARDOSO, D. N. P.; MACÊDO, E. N.; FELIPE, A. M. P. F. **Determination of the zero point of charge of the northeast of Pará bauxite**. p. 465-467, 2012.

PIOL, M. N.; PARICOTO, M.; SARALEGUI, A. B.; BASACK, S.; VULLO, D.; BOEYKENS, S. P. Dolomite used in phosphate water treatment: Desorption processes, recovery, reuse and final disposition. **Journal of environmental management**, v. 237, n. 1, p. 359-364, 2019.

QIN, Z.; SHOBER, A. L.; SCHECKEL, K. G.; PENN, C. J.; TURNER, K. C. Mechanisms of phosphorus removal by phosphorus sorbing materials. **Journal of environmental quality**, v. 47, n. 5, p. 1232-1241, 2018.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**. v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

QU, X.; ZHAO, X. Previous and present investigations on the components, microstructure and main properties of autoclaved aerated concrete—A review. **Construction and Building Materials**, v. 135, n. 1, p. 505-516, 2017.

RADECKI, P. P. **Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction: adsorption and membrane systems**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

RAZANAJATOVO, M. R.; GAO, W.; SONG, Y.; ZHAO, X.; SUN, Q.; ZHANG, Q. Selective adsorption of phosphate in water using lanthanum-based nanomaterials: a critical review. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 9, p. 2637-2647, 2021.

RECEPOĞLU, Y. K.; KABAY, N.; IPEK, I. Y.; ARDA, M.; YÜKSEL, M.; YOSHIZUKA, K.; NISHIHAMA, S. Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models. **Desalination**, v. 437, n. 1, p. 1-6, 2018.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm, **Journal of physical chemistry**, v. 63, n. 6, p.1024–1027, 1959.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

RÉGUER, A.; SOCHARD, S.; HORT, C.; PLATEL, V. Measurement and modelling of adsorption equilibrium, adsorption kinetics and breakthrough curve of toluene at very low concentrations on to activated carbon. **Environmental Technology**. v. 32, n. 7, p. 757-766, 2011.

REIJENGA, J.; VAN HOOFF, A.; VAN LOON, A.; TEUNISSEN, B. Development of Methods for the Determination of pKa Values. **Analytical Chemistry Insights**. v. 8, p. 53 -71, 2013.

RENMAN, G.; RENMAN, A. Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (CAAC) as a filter medium in wastewater purification. In: **8th International conference on sustainable management of waste and recycled materials in construction**, Gothenbur: ISCOWA and SGI, 2012.

RIBAS, A. B. **Avaliação da eletrocoagulação como tratamento de efluente proveniente de indústria de processamento de milho, com ênfase na remoção de fósforo**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil -Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2020).

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; **Water Pollution Control Federation**. 2012.

ROCHA, F. C. **Leituras de potencial de corrosão em estruturas de concreto armado: influência da relação água/cimento, da temperatura, da contaminação por cloretos, da espessura de cobrimento e de teor de umidade do concreto**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012a.

ROCHA, J. F. **Casca de banana: um sorvente verde e econômico para a remoção de corantes catiônicos em solução aquosa**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Londrina, 2012b.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, J. Die katalytische oxydation von kohlenmonoxyd auf mangandioxyd. **Acta Physicochima USSR**, v. 1, p. 554, 1934.

ROUT, P. R.; BHUNIA, P.; DASH, R. R. Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: ground burnt patties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1331-1342, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAKULPAISAN, S.; VONGSETSKUL, T.; REAMOUPPATURM, S.; LUANGKACHAO, J.; TANTIRUNGROTECHAI, J.; TANGBORIBOONRAT, P. Titania-functionalized graphene oxide for an efficient adsorptive removal of phosphate ions. **Journal of environmental management**. v. 167, n. 1, p. 99–104, 2016.

SANTOS, A. **Recuperação de fósforo de efluentes líquidos por processos de adsorção**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2018.

SANTOS, D. **Durabilidade de pastas de cimento contendo a rede polimérica Epoxy-Etilenodiamina: avaliações em ambientes aquosos quimicamente agressivos**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

SARVAJAYAKESAVALU, S.; LU, Y.; WITHERS, P. J.; PAVINATO, P. S.; PAN, G.; CHAREONSUDJAI, P. Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. **Ecosystem health and sustainability**, v. 4, n. 2, p. 48-57, 2018.

SARZEDA, G. Análise da composição química dos cimentos MTA Angelus® branco, cinza e HP Repair® através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS). **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 48, n. 1, 2019.

GARCIA, R. D.; SASSAKI, L. F. P. **Comparação da adsorção de fósforo em solução aquosa por coluna de leito fixo utilizando cerâmica vermelha in natura e pré-ativada por solução de cal**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Alemanha: Wiley-VCH. 2005.

SCHMUTZ, S.; SENDZIMIR, J. Riverine ecosystem management: Science for governing towards a sustainable future. **Springer Nature**, 2018.

SELLNER, B. M.; HUA, G.; AHIABLAME, L. M. Fixed bed column evaluation of phosphate adsorption and recovery from aqueous solutions using recycled steel byproducts. **Journal of environmental management**, v. 233, n. 1, p. 595-602, 2019.

SEZERINO, P. H.; ROUSSO, B. Z.; PELISSARI, C.; SANTOS, M. O.; FREITAS, M. N.; FECHINE, V. Y.; LOPES, A. M. B. **Cartilha Wetlands Constuídos aplicados no**

tratamento de esgoto sanitário: recomendações para implantação e boas práticas de operação e manutenção. Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, p. 56, 2018.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas. Campinas, 2002.

SHINZATO, M. C.; JANASI, V.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. Removal of Pb^{2+} and Cr^{3+} from aqueous solution by natural zeolites associated with eruptive rocks from the serra geral formation. **Química Nova**, v. 32, n. 8, 1989-1994, 2009.

SILVA, T. L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; LEANDRO, P. K. T.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, n. 1, p. 467–476, 2016.

SILVA JUNIOR, D. **Efeito da composição química sobre as características mecânicas e térmicas do concreto celular autoclavado.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2007.

SIM, R. The essential element: How Phosphorus Scarcity Endangers the World. **Harvard Internation Review.** Disponível em: <http://hir.harvard.edu/article/?a=13155>, 2016. Acesso em: 27 out. 2021.

SING, K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S. Water purification by using adsorbents: a review. **Environmental technology & innovation**, v. 11, n. 1, p. 187-240, 2018.

SINGH, D. K.; KUMAR, V.; MOHAN, S.; BANO, D.; HASAN, S. H. Breakthrough curve modeling of graphene oxide aerogel packed fixed bed column for the removal of Cr (VI) from water. **Journal of water process engineering**, v. 18, n. 1, p. 150-158, 2017.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface, **Journal of chemical physics.** v. 16, n. 1, p. 490–495, 1948.

SONAI, G. G.; DE SOUZA, S. M. G. U.; DE OLIVEIRA, D.; DE SOUZA, A. A. U. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of environmental management**, v. 168, n. 1, p. 149-156, 2016.

SONG, X.; PAN, Y.; WU, Q.; CHENG, Z.; MA, W. Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 384-390, 2011.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SONODA, A.; MAKITA, Y.; SUGIURA, Y.; OGATA, A.; SUH, C.; LEE, J. H.; OOI, K. Influence of coexisting calcium ions during on-column phosphate adsorption and desorption with granular ferric oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 249, n. 1, p. 117143, 2020.

STATISTA. **Phosphate rock production worldwide in 2017, by country (in 1,000 metric tons)**, 2021. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/681617/phosphate-rock-production-by-country/>. Acesso em: 20 jul. 2022.

STOYANOV, V. A.; PETKOVA, V.; KOSTOVA, B. Influence of sulphate ions on the crystal chemistry of white cement mortars with a high content of marble filler powder. **Materials Science and Engineering**, v. 951, n. 1, p. 012007, 2020.

STUTZMAN, P. **Scanning electron microscopy in concrete petrography**. Florida: National Institute Standards and Technology, 2000.

SUTCU, M. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2819-2827, 2015.

TALAT, M.; MOHAN, S.; DIXIT, V.; SINGH, D. K.; HASAN, S. H.; SRIVASTAVA, O. N. Effective removal of fluoride from water by coconut husk activated carbon in fixed bed column: Experimental and breakthrough curves analysis. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 7, n. 1, p. 48-55, 2018.

TANG, L.; YU, J.; PANG, Y.; ZENG, G.; DENG, Y.; WANG, J.; FENG, H. Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, n. 1, p. 160-169, 2018.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S 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.

TRNÍK, A.; SCHEINHERROVÁ, L.; KULOVANÁ, T.; & ČERNÝ, R. Simultaneous differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis of Portland cement as a function of age. **International Journal of Thermophysics**, v. 37 n. 1, p. 1-9, 2016.

TOLEDO, B. I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNÁNDEZ, F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 1, p. 6246–6250, 2005.

TSAI, S.; JUANG, K. Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 243, n. 1, p. 741 – 746, 2000.

TSENG, J.; CHANG, C.; CHANG, C.; CHENC, Y.; CHANG, C.; JI, D.; CHIUD, C.; CHIANG, P. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1, p. 370-377, 2009.

VAKILI, M.; DENG, S.; CAGNETTA, G.; WANG, W.; MENG, P.; LIU, D.; YU, G. Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 224, n. 1, p. 373-387, 2019.

VAN BEUSEKOM, J. Eutrophication. **Handbook on Marine Environment Protection**, p. 429-445, 2018.

VAN KAUWENBERGH, S. J. **World phosphate rock reserves and resources**. Savanah: IFDC, 2010.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; ALMEIDA, V. C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, n. 1, p. 243–250, 2012.

VELOSO, C. B. **Estudos de adsorção de inibidor de incrustação em rocha testemunho do tipo arenito**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, 2012.

VINCENT, G.; SHANG, K.; ZHANG, G.; CHAZARENC, F. Plant growth and nutrient uptake in treatment wetlands for water with low pollutant concentration. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 4, p.1072-1078, 2017.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1, Belo Horizonte: Ed, 2017.

VOROBCHUK, V.; MATVEEVA, M.; PESHKOV, A. Decorative concrete on white cement: Resource provision, technology, properties and cost-effectiveness. **MATEC Web of Conferences**, p. 01023, 2018.

WALCZAK, P.; MAŁOLEPSZY, J.; REBEN, M.; SZYMAŃSKI, P.; RZEPA, K. Utilization of waste glass in autoclaved aerated concrete. **Procedia Engineering**, v. 122, n. 1, p. 302-309, 2015.

WANG, X.; CHEN, J.; KONG, Y.; SHI, X. Sequestration of phosphorus from wastewater by cement-based or alternative cementitious materials. **Water research**, v. 62, n. 1, p. 88-96, 2014.

WANG J.; CHEN C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009.

WANG, Q.; LI, Y. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n. 6, p. 1159-1173, 2010.

WANG, Y.; YU, Y.; LI, H.; SHEN, C. Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: fly ash, red mud and ferric–alum water treatment residues. **Journal of Environmental Sciences**, v. 50, n. 1, p. 79-86, 2016.

WANG, J.; WU, H.; TAM, V. W. Y.; ZUO, J. Considering life-cycle environmental impacts and society's willingness for optimizing construction and demolition waste management fee: An empirical study of China. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, n. 1, p.1004-1014, 2019.

WANG, Z.; SHEN, D.; SHEN, F.; LI, T. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar. **Chemosphere**, v. 150, n. 1, p. 1–7, 2016.

WANG, P.; LI, L.; TIAN, Y.; SUN, L.; ZHAN, W.; CHEN, S.; ZUO, W. Three-dimensional graphene/La (OH) 3-nanorod aerogel adsorbent by self-assembly process for enhanced removal and recovery of phosphate in wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 809, n. 1, p. 152124, 2021.

WEI, J.; MENG, X.; WEN, X.; SONG, Y. Adsorption and recovery of phosphate from water by amine fiber, effects of co-existing ions and column filtration. **Journal of Environmental Sciences**, v. 87, n. 1, p. 123-132, 2020.

WEISHAUPTOVÁ, Z.; PŘIBYL, O.; SÝKOROVÁ, I.; RENÉ, M. Effect of the properties of Silurian shales from the Barrandian Basin on their methane sorption potential. **Fuel**, v. 203, n.1, p. 68-81, 2017.

WENDLING, L.; DOUGLAS, G.; COLEMAN, S.; YUAN, Z. Nutrient and dissolved organic carbon removal from natural waters using industrial by-products. **Science of the total environment**, v. 442, n. 1, p. 63-72, 2013.

WOLF, J. **Influência do teor de calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment**. Adsorption Technology in Water Treatment. 2. ed. de Gruyter, 2021.

WORLD POPULATION FORECAST, 2017. Disponível em: www.worldometers.info. Acesso em: 27 abr. 2022.

WU, C. H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1, p. 93–100, 2007.

WU, F.; YU, Q.; GAUVIN, F.; BROUWERS, H. J. J.; LIU, C. Phosphorus removal from aqueous solutions by adsorptive concrete aggregates. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, n. 1, p. 123933, 2021

WU, K.; LIU, T.; MA, C.; CHANG, B.; CHEN, R.; WANG, X. The role of Mn oxide doping in phosphate removal by Al-based bimetal oxides: adsorption behaviors and mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 1, p. 620–630, 2014.

XAVIER, L. Diagnóstico da disposição de resíduos da construção civil em Presidente Prudente-SP. **Inter temas ArqEng**, v. 2, n. 2, 2019.

XIAO, X.; LIU, S.; ZHANG, X.; ZHENG, S. Phosphorus removal and recovery from secondary effluent in sewage treatment plant by magnetite mineral microparticles. **Powder Technology**, v. 306, n. 1, p. 68-73, 2017.

XIONG, W.; PENG, J.; HU, Y. Use of X-ray absorption near edge structure (XANES) to identify physisorption and chemisorption of phosphate onto ferrihydrite-modified diatomite. **Journal of colloid and interface science**, v. 368, n. 1, p. 528-532, 2012.

XU, R. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. **Particuology**, v. 6, n. 2, p. 112–115, 2008.

YADAV, D., KUMAR, P., KAPUR, M. AND MONDAL, M.K. Phosphate removal from aqueous solutions by nanoalumina for the effective remediation of eutrophication. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 38, n. 1, p. 177-185, 2018.

YANG, S. **Development of adsorbents for phosphate removal from aqueous solution**. 2013. Tese (Doutorado em Estudos Ambientais) Programa de Estudos Ambientais e Sustentabilidade, Universidade de Tsukuba, Tsukuba, 2013.

YANG, S.; ZHAO, Y.; DING, D.; WANG, Y.; FENG, C.; LEI, Z.; ZHANG, Z. An electrochemically modified novel tablet porous material developed as adsorbent for phosphate removal from aqueous solution. **Chemical engineering journal**, v. 220, n. 1, p. 367-374, 2013.

YANG, S.; JIN, P.; WANG, X. C.; ZHANG, Q.; CHEN, X. Phosphorus removal from aqueous solution using a novel granular material developed from building waste. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 6, p. 1500-1511, 2017.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; ZHANG, M.; INYANG, M.; LI, Y., YANG, L. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential. **Bioresource technology**, v. 138, n. 1, p. 8-13, 2013.

YASEEN, S. A.; YISEEN, G. A.; LI, Z. Elucidation of calcite structure of calcium carbonate formation based on hydrated cement mixed with graphene oxide and reduced graphene oxide. **ACS omega**, v. 4, n. 6, p. 10160-10170, 2019.

YIN, H.; KONG, M. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. **Desalination**, v. 351, n. 1, p. 128-137, 2014.

YOO, J.; SHIN, H.; JI, S. Evaluation of the applicability of concrete sludge for the removal of Cu, Pb, and Zn from contaminated aqueous solutions. **Metals**, v. 8, n. 9, p. 666, 2018.

YU, Y.; CHEN, N.; WANG, D.; TIAN, C.; LI, M.; FENG, C. Adsorption of phosphorus based on Hangjin clay granular ceramic from aqueous solution and sewage: Fixed-bed column study. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 5, p. 1323-1332, 2017.

ZHA, Z.; REN, Y.; WANG, S.; QIAN, Z.; YANG, L.; CHENG, P.; WANG, M. Phosphate adsorption onto thermally dehydrated aluminate cement granules. **RSC advances**, v. 8, n. 34, p. 19326-19334, 2018.

ZHANG X. L.; ZHU G. C. Effect and mechanism of phosphorus adsorption in initial rainfall runoff by autoclaved aerated concrete block. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, v. 12, n. 1, p. 2202–2209, 2018.

ZHANG, J.; FU, W. Sponge effect of aerated concrete on phosphorus adsorption-desorption from agricultural drainage water in rainfall, **Soil and Water Research**. v. 15, n. 1, p. 220-227, 2020.

ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, **Journal of Molecular Liquids**. v. 214, n. 1, p. 175-191, 2016.

ZONG, E.; WEI, D.; WAN, H.; ZHENG, S.; XU, Z.; ZHU, D. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, n. 1, p. 193-203, 2013.

ZUO, M.; RENMAN, G.; GUSTAFSSON, J. P.; RENMAN, A. Phosphorus removal performance and speciation in virgin and modified argon oxygen decarburisation slag designed for wastewater treatment. **Water research**, v. 87, n. 1, p. 271-281, 2015.