

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA
PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**APLICAÇÃO DO MÉTODO SOUTHWELL PLOT PARA DETERMINAR O TEMPO DE
EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO DE FOSFATO SOBRE ADSORVENTE PREPARADO
DO LODO DE ESGOTO**

MAÍRA LUANE SAMPAIO DE ALMEIDA

FEIRA DE SANTANA, BA – BRASIL
AGOSTO DE 2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**APLICAÇÃO DO MÉTODO SOUTHWELL PLOT PARA DETERMINAR O TEMPO DE
EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO DE FOSFATO SOBRE ADSORVENTE PREPARADO
DO LODO DE ESGOTO**

MAÍRA LUANE SAMPAIO DE ALMEIDA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual de Feira de Santana, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Civil e Ambiental

Orientadora: Prof^a Dr^a. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Coorientador: Prof. Dr. Koji de Jesus Nagahama

FEIRA DE SANTANA, BA – BRASIL

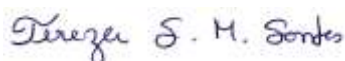
AGOSTO DE 2020

APLICAÇÃO DO MÉTODO SOUTHWELL PLOT PARA DETERMINAR O TEMPO DE EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO DE FOSFATO SOBRE ADSORVENTE PREPARADO DO LODO DE ESGOTO

Maíra Luane Sampaio de Almeida

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL.

Aprovada por:



Tereza Simonne Mascarenhas Santos



Silvio Roberto Magalhães Orrico



Adriane Viana do Rosário

FEIRA DE SANTANA, BA – BRASIL

AGOSTO DE 2020

Ficha catalográfica - Biblioteca Central Julieta Carteado - UEFS

Almeida, Maíra Luane Sampaio de
A449a Aplicação do método Southwell Plot para determinar o tempo de equilíbrio na adsorção de fosfato sobre adsorvente preparado do lodo de esgoto / Maíra Luane Sampaio de Almeida. – 2020.
85f.: il.

Orientadores: Tereza Simonne Mascarenhas Santos e Koji de Jesus Nagahama

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Feira de Santana. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2020.

1. Método Southwell Plot. 2. Lodo de esgoto. 3. Adsorção de fosfato. I. Santos, Tereza Simonne Mascarenhas, orient. II. Nagahama, Koji de Jesus, orient. III. Universidade Estadual de Feira de Santana. IV. Título.

CDU: 628.336

Rejane Maria Rosa Ribeiro – Bibliotecária CRB-5/695

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por colocar em meu caminho pessoas amigas e preciosas.

A toda minha família, especialmente aos meus pais Emiraldo e Raimunda, ao meu irmão Amauri e ao meu namorado João Paulo, que se mantiveram incansáveis em suas manifestações de apoio e carinho.

A todos os amigos que sempre se fizeram presentes e foram essenciais nessa caminhada, aos colegas de Mestrado que compartilharam comigo esses momentos de dificuldade e aprendizado.

À minha orientadora Dra. Tereza Simonne, pela orientação, dedicação, confiança, contribuição e paciência para o desenvolvimento deste trabalho, ao coorientador Dr. Koji Nagahama que trouxe contribuições inovadoras para o trabalho. Vocês são um exemplo para mim, obrigada por tudo!

Aos amigos do grupo de pesquisa da professora Dra. Tereza, por cada colaboração e incentivo.

Aos técnicos do Laboratório de saneamento da UEFS, Yasmim, Adriano e Thaíse muito obrigada pela cooperação e boa vontade em me ajudar a desenvolver os experimentos.

À Mariana, Cátia e a todos os professores do PPGCEA, que contribuíram para minha formação como mestre.

À CAPES, pelo apoio financeiro na concessão da bolsa.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGECEA/UEFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre (M.Sc.)

APLICAÇÃO DO MÉTODO SOUTHWELL PLOT PARA DETERMINAR O TEMPO DE EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO DE FOSFATO SOBRE ADSORVENTE PREPARADO DO LODO DE ESGOTO

Maira Luane Sampaio de Almeida

Agosto/2020

Orientador 1: Dr^a. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Orientador 2: Dr. Koji de Jesus Nagahama

Programa: Engenharia Civil e Ambiental

Dentre os diferentes fatores que influenciam o processo de adsorção líquido-sólido, o tempo de equilíbrio é um dos mais relevantes e requer um grande número de experimentos durante um longo período de tempo para sua determinação. Este trabalho avalia o Southwell Plot como mais uma ferramenta que pode contribuir para determinar o tempo de equilíbrio em processos de adsorção. O método também pode contribuir para melhorar as condições operacionais em um sistema de batelada para a remoção de fosfato em adsorventes produzidos a partir de lodo de esgoto doméstico e resíduo de concha de moluscos. Neste trabalho, o adsorvente foi produzido pela moagem do lodo de esgoto e resíduos de concha, seguido do peneiramento e calcinação a 700 °C por 1 h. O material foi caracterizado por Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Derivativa (TG/DTG), Análises Químicas (EDX), Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Estudos de Adsorção. Os estudos cinéticos foram investigados variando a concentração inicial da solução de fosfato e a massa do adsorvente. O tempo de equilíbrio foi determinado aplicando o método Southwell Plot aos dados cinéticos. Os resultados mostraram algumas flutuações em função da massa do adsorvente. Com 0,30 g do adsorvente, independentemente da concentração inicial de fosfato, o tempo de equilíbrio determinado pelo gráfico de Southwell foi de 4 h. A capacidade máxima de

adsorção de fosfato nesta condição, determinada pela equação de Langmuir, foi de 49,45 mg g⁻¹.

Palavras Chave: Método Southwell Plot, Lodo de esgoto, Adsorção de fosfato.

Abstract of Dissertation presented to PPGECEA/UEFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master (M.Sc.)

APPLICATION OF SOUTHWELL PLOT METHOD FOR DETERMINING THE
BALANCE TIME IN PHOSPHATE ADSORPTION ON PREPARED SEWAGE SLUDGE
ADSORBENT

Maíra Luane Sampaio de Almeida

August/2020

Advisor 1: Dr^a. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Advisor 2: Dr. Koji de Jesus Nagahama

Department: Civil and Environment Engineering

Among the different factors that influence the liquid-solid adsorption technique, equilibrium time is one of the most relevant and requires a large number of experiments over a long period of time for its determination. This work evaluates the Southwell Plot as a further tool that can contribute to determining the equilibrium time in adsorption processes. It can also to optimize the operating conditions in a batch system for the removal of phosphate in adsorbents produced from domestic sewage sludge and clam shell residue. Sewage sludge and clam shell residues were ground, sieved and calcined at 700 °C for 1 h. The material was characterized by thermal analyses (TG/DTG), chemical analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR) and adsorption studies. The kinetic studies were investigated by varying the initial concentration of the phosphate solution and mass of the adsorbent. The equilibrium time was determined by applying the SouthWell Plot method to the kinetic data and the results showed some fluctuations as a function of the adsorbent mass. At 0.30 g of the adsorbent, regardless of the initial phosphate concentration, the equilibrium time determined by the Southwell Plot was 4 hours. The maximum phosphate adsorption capacity in this condition, determined by the Langmuir equation, was 49.45 mg g⁻¹.

Keywords: Southwell Plot Method, Sewage Sludge; Phosphate Adsorption.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 GERAL.....	16
2.2 ESPECÍFICOS.....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO.....	17
3.3 PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	23
3.3.1 Fatores que influenciam na capacidade de adsorção	25
3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	27
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	30
3.6 MÉTODO SOUTHWELL PLOT.....	33
3.7 REMOÇÃO DE FOSFATO EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 COLETA DO LODO DE ESGOTO.....	38
4.1.1 Estabilização do Lodo de Esgoto	39
4.2 OBTENÇÃO DO RESÍDUO DE CONCHA DE MOLUSCO.....	39
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO DE ESGOTO.....	39
4.3.1 Análise de pH	39
4.3.2 Teor de sólidos totais e sólidos voláteis	40
4.3.3 Teor de umidade	41
4.3.4 Determinação de nitrogênio total (método Kjeldahl):	41
4.3.5 Determinação do carbono orgânico total	42
4.4 SÍNTESE DO ADSORVENTE.....	43
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	44
4.5.1 Análise Termogravimétrica (TG)	44
4.5.2 Análise elementar (EDX)	44
4.5.3 Difração de Raios X (DRX)	45
4.5.4 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR)	45
4.5.5 Ponto de carga zero (PCZ)	45
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	46
4.5.1 Preparo de soluções	46
4.5.2 Construção da Curva Analítica	46

.....	47
4.5.3 Estudo cinético de adsorção	47
4.5.4 Avaliação do efeito do potencial hidrogeniônico (pH) na adsorção do fosfato.	48
4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	52
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)	52
5.2.3 Difração de Raios X (DRX)	55
5.2.4 Ponto de carga zero (PCZ)	56
5.2.5 Estudo do Efeito do potencial de Hidrogênio (pH)	57
5.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO	59
5.3.1 Estudo Cinético	59
6 CONCLUSÃO	70
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	71
8 REFERÊNCIAS	72
ANEXO A	79
ANEXO B	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto	18
Figura 2: Sistema de gradeamento mecânico da ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba.....	18
Figura 3: Sistema de caixa de areia da ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba.	18
Figura 4: Digestores anaeróbicos de fluxo ascendente da ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba.	19
Figura 5: Lagoas aeradas ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba.....	19
Figura 6: Leito de secagem da ETE.....	19
Figura 7: Desenho esquemático do processo de Adsorção.....	28
Figura 8: Isotermas de Adsorção	31
Figura 9: Flambagem de coluna pela presença de carga de compressão axial.....	33
Figura 10: Leito de secagem para a estabilização lodo de esgoto doméstico localizado na Universidade Estadual de Feira de Santana.	38
Figura 11: (a) lodo seco e macerado, (b) resíduo de concha de molusco, (c) mistura dos precursores a e b (peneirados a 80 mesh), (d) Material calcinado (MAD10).	43
Figura 12: Curva de Calibração do fosfato.	47
Figura 13: Análises térmicas de lodo de esgoto seco (MS01), resíduos de casca de molusco (RCM) e amostra MAD10: (a) curvas de TG e (b) de DTG. Condições: 20 mg, no fluxo de ar, 50 mL min ⁻¹ e taxa de aquecimento 10 ° C min ⁻¹	53
Figura 14: Difratogramas de Raios X das amostras de: (a) lodo de esgoto seco (MS01); (b) resíduos de conchas de moluscos (RCM); e (c) adsorvente MAD10.	55
Figura 15: Ponto de Carga Zero do lodo de esgoto doméstico <i>in natura</i>	56
Figura 16: Ponto de Carga Zero do resíduo de concha de Molusco.	56
Figura 17: Ponto de Carga Zero do adsorvente (MAD10).	57
Figura 18: Estudo do pH do MAD10	58
Figura 19: Resultados da espectroscopia na região infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	59
Figura 20: Ensaio do estudo cinético de adsorção contendo o adsorvente e soluções de fosfato.	60
Figura 21: Análise da concentração final de fosfato pelo método do ácido ascórbico em espectrofotômetro UV-VIS.....	60
Figura 22: Efeito da concentração inicial de fosfato na cinética de adsorção. Condições do MAD10: 22 (a) 0,10 g L ⁻¹ 22 (b) 0,15 g L ⁻¹ , 22 (c) 0,25 g L ⁻¹ , 22 (d) 0,30 g L ⁻¹	62

Figura 23: Ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich. Condições do ensaio: 0,30 g de MAD10 e tempo de 240 minutos.....	66
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações máximas de metais presentes no lodo de esgoto	20
Tabela 2: Destinações do lodo de esgoto	20
Tabela 3: Comparação entre Quimissorção e Fisissorção.....	24
Tabela 4: Classificação dos poros de adsorção	26
Tabela 5: Modelos das Equações das Isotermas de Adsorção.	32
Tabela 6: Adsorção de fosfato com diferentes adsorventes.	36
Tabela 7: Características físico-químicas do lodo de esgoto proveniente da ETE Jacuípe II.	51
Tabela 8: Óxidos presentes nos adsorventes (%).....	54
Tabela 9: Resultados do método SouthWell Plot aplicados para determinação do tempo de equilíbrio.	64
Tabela 10: Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich do estudo de adsorção do fosfato no MAD10.	66
Tabela 11: Comparação entre o adsorvente MAD10 com outros materiais da literatura durante a remoção de fosfato em soluções aquosas.....	68

1 INTRODUÇÃO

A adsorção é uma técnica de separação em que componentes de um determinado sistema migram para interface de um adsorvente. A simplicidade e versatilidade desse mecanismo são responsáveis pela aplicação do processo de adsorção na remoção de metais, corantes, fármacos e outros tipos de contaminantes encontrados em efluentes. Além disso, a adsorção é uma técnica economicamente viável, podendo ser realizada com materiais de baixo custo e/ou materiais facilmente encontrados no meio ambiente, a exemplo de biomassas, minerais, serragem, lodo de esgoto e sementes de frutas (LI *et al.*, 2018; MANEERUNG *et al.*, 2016).

O lodo de esgoto doméstico é um resíduo sólido que recebe destaque por apresentar características favoráveis à produção de adsorventes, tais como sua complexa natureza química e propriedades texturais. A utilização do lodo de esgoto doméstico na produção de adsorventes é também uma alternativa para oferecer destinação adequada a esse resíduo que é gerado em grande quantidade pelas estações de tratamento de esgoto (ETEs) (SOUZA, 2018). Devido a essas propriedades, o lodo de esgoto é estudado como potencial adsorvente para a remoção de fosfato (PO_4^{3-}).

O fosfato (PO_4^{3-}) é a forma mais comum de fósforo (P) na natureza. Ele é um elemento químico indispensável para o desenvolvimento das plantas e animais, mas por ser um muito reativo não é encontrado na forma isolada (ARRUDA, 1988). No interior celular, o fósforo atua para realizar trocas de energia entre as células e o meio, e compõe as moléculas de adenosina difosfato (ADP) e adenosina trifosfato (ATP) que são utilizadas como fontes de energia no processo de respiração celular e demais atividades. O fósforo contribui para a formação do ácido desoxirribonucleico (DNA) e do ácido ribonucleico (RNA) (XU; NUSSINOV, 2012). Ainda que a sua presença no meio ambiente seja essencial para a manutenção de vida do planeta, o seu excesso afeta a potabilidade da água e acelera o processo de eutrofização que contribui para expandir os impactos negativos como a decomposição acelerada de matéria orgânica, liberação de componentes tóxicos e redução de oxigênio na água (CAMARGO, 2010).

Embora a adsorção seja uma técnica de alta eficiência e custos reduzidos, a sua avaliação requer a análise de muitas variáveis ao mesmo tempo, como dosagem de adsorvente, concentração inicial de soluto, pH da solução, velocidade de agitação, tempo de equilíbrio, entre outras, para determinar os parâmetros da operação (RUTHVEN, 1984). Essas variáveis são inicialmente testadas em pequena escala em laboratórios com a execução de diversos experimentos preliminares, que utilizam

grande quantidade de insumos, energia e recursos financeiros. Sabe-se que a capacidade de adsorção define o desempenho de um adsorvente, porém é o desempenho cinético que define o tempo de equilíbrio e a escala de produção dos adsorventes industriais (LU *et al.*, 2009). Diversos modelos cinéticos são usados para determinar os fatores que mais contribuem para as taxas de adsorção, como transferência de massa ou reações químicas. A importância de definir qual mecanismo de adsorção é preponderante em determinados sistemas está fortemente relacionada à necessidade de encontrar parâmetros confiáveis para o desenvolvimento em sistemas reais (LARGITTEA *et al.*, 2016). Em testes preliminares para novos adsorventes, muitos modelos cinéticos são recomendados para estudar o mecanismo de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são tradicionalmente usados e recentemente o modelo de Elovich foi aplicado para descrever a quimissorção em superfícies heterogêneas. Em qualquer caso, o número de experimentos para este diagnóstico preliminar é sempre muito grande e os resultados apresentam considerável grau de incertezas. Este trabalho avalia o Southwell Plot como mais uma ferramenta que pode contribuir para determinar o tempo de equilíbrio em processos de adsorção e otimizar as condições de operação em sistemas a batelada.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a aplicação do método Southwell Plot para determinar o tempo de equilíbrio na remoção de fosfato em adsorventes produzidos a partir do lodo de esgoto doméstico e resíduo de concha de molusco.

2.2 ESPECÍFICOS

- Produzir o adsorvente a partir do lodo de esgoto e resíduos de concha de moluscos
- Caracterizar o adsorvente sintetizado.
- Aplicar o método Southwell Plot para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção.
- Determinar a cinética de adsorção e os modelos matemáticos que melhor se ajustam aos dados experimentais.
- Construir isotermas de adsorção com bases nos resultados do Southwell Plot
- Modelar os dados de equilíbrio.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO

O lodo de esgoto é um resíduo sólido ou semi-sólido gerado durante o tratamento de águas residuais e esgotos, geralmente composto por matéria orgânica, metais, micróbios e materiais inorgânicos. A sua composição varia de acordo com a sua origem e tipo de tratamento que as águas residuais e esgotos recebem (SMITH, 2009).

Na estação de tratamento de esgoto (ETE), o lodo é o resíduo gerado em grandes volumes, e sua destinação final é uma das principais preocupações. Parte desse lodo é disposto em leitos de secagem onde permanece até alcançar a estabilização. Ao adquirir estabilidade, grande parte do lodo de esgoto é disposto em aterro sanitário ou é utilizado como insumo agrícola. No entanto, o controle de microrganismos patogênicos e a contaminação do solo pelos metais que ficam retidos no resíduo limitam esse tipo de destinação (REIS, 2013).

A Figura 1 representa as etapas do funcionamento de uma Estação de Tratamento de Esgoto que opera através de reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). O tratamento preliminar consiste em reter sólidos maiores através do gradeamento (Figura 2) e sólidos menores através da caixa de areia (Figura 3) impedindo que esses sólidos sejam transportados para as outras unidades de tratamento como tubulações e bombas. Os tratamentos primários e secundários (Figura 4) são realizados através de reatores UASB, onde o resíduo de esgoto recebe tratamento anaeróbico. O efluente é lançado em lagoas aeradas (Figura 5) e o lodo de esgoto excedente em leito de secagem (Figura 6) (VON SPERLING, M., 2015).

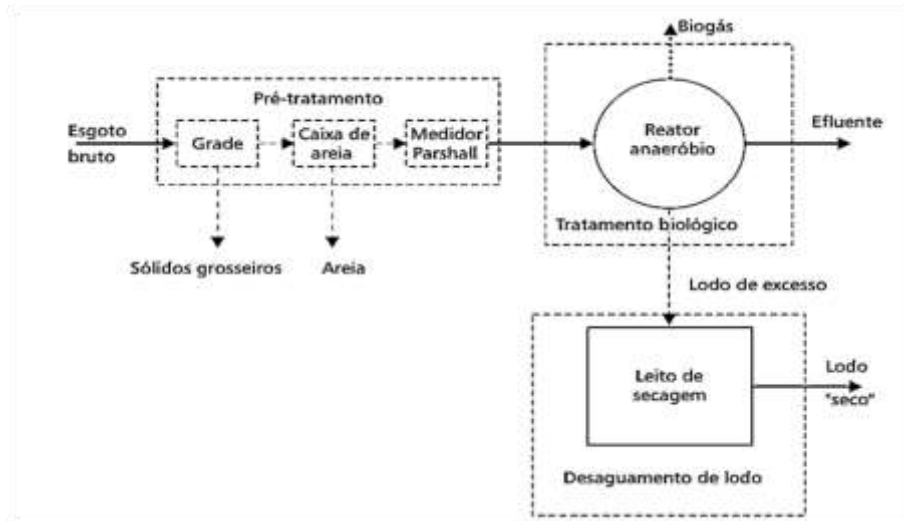


Figura 1: Fluxograma de uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto (PROSAB 2009).



Figura 2: Sistema de gradeamento mecânico da ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba (Fundação Escola Politécnica, 2017).



Figura 3: Sistema de caixa de areia da ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba (Fundação Escola Politécnica, 2017).



Figura 4: Digestores anaeróbicos de fluxo ascendente da ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba. (Fundação Escola Politécnica, 2017)



Figura 5: Lagoas aeradas ETE Jacuípe II de Feira de Santana-Ba (Fundação Escola Politécnica, 2017).



Figura 6: Leito de secagem da ETE (Fundação Escola Politécnica, 2017).

Ainda que os efluentes recebam tratamento aeróbico e anaeróbico adequados, o lodo de esgoto pode apresentar altos teores de contaminantes inorgânicos, a exemplo dos metais que não são degradados durante os processos de tratamento. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece através da resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006 as concentrações máximas permitidas para a presença de metais no

lodo de esgoto, expressos na Tabela 1, em que as concentrações são dadas em mg kg⁻¹ (miligramas de metal por quilograma de lodo de esgoto).

Metais	Concentração (mg Kg ⁻¹)
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Cromo	1000
Mercúrio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Tabela 1: Concentrações máximas de metais presentes no lodo de esgoto (CONAMA, 2006)

Devido a composição química do lodo de esgoto doméstico, se faz necessário oferecer-lhe destinação adequada para evitar maiores danos à saúde pública e ambiental. Avaliando futuros problemas ambientais provocados pelos resíduos gerados pelas estações de tratamento de esgoto, foram realizados estudos com o objetivo de oferecer aplicabilidade ao lodo de esgoto doméstico. A Tabela 2 apresenta exemplo de aplicações do lodo de esgoto em diferentes atividades.

Material	Aplicação	Referência
	Construção civil	JORDÁN <i>et al.</i> , 2005
	Biomassa para geração de energia	KOGA <i>et al.</i> , 2007
Lodo de Esgoto	Recuperação de solos erodidos	TAMANIN <i>et al.</i> , 2008
	Cultivos agrícolas	JUNIO <i>et al.</i> , 2013
	Produção de adsorvente	SOUZA <i>et al.</i> , 2018

Tabela 2: Destinações do lodo de esgoto

Jordán *et al.* (2005) aplicaram o lodo de esgoto na fabricação de cerâmicas com o objetivo de oferecer uma destinação adequada ao resíduo, e contribuir para reduzir os custos da produção de cerâmica e oferecer aplicabilidade ao lodo de esgoto. Os autores verificaram que a qualidade das cerâmicas produzidas com lodo de esgoto varia de acordo com a origem do material. Além disso, as quantidades de lodo devem ser controladas para melhorar a qualidade da cerâmica. Jordán *et al.* (2005) produziram corpos de prova contendo 1% e 10% em massa de lodo de esgoto, tornando possível observar que o aumento das concentrações de lodo de esgoto na produção de cerâmica compromete negativamente a tensão de ruptura do corpo de prova. Esse comportamento foi justificado pelos autores pela presença de matéria orgânica em grandes quantidades.

Koga *et al.* (2007) desenvolveram um sistema de carbonização do lodo de esgoto para gerar combustível durante a queima. O trabalho contribuiu para oferecer destinação adequada ao lodo de esgoto e reduzir a emissão de gases de efeito estufa.

Tamanin *et al.* (2008) utilizaram o lodo de esgoto alcalinizado para corrigir a acidez de solos erodidos, além de proporcionar o aumento de matéria orgânica. É importante ressaltar que o lodo utilizado pelos autores era composto por baixos teores de metais.

Junio *et al.* (2013) estudaram o lodo de esgoto como adubação de plantação de milho, após os tratamentos primários e secundários. O material utilizado foi retirado dos leitos de estabilização após 90 dias e misturadas com palha de feijão em diferentes dosagens. Os pesquisadores concluíram que a presença do lodo na adubação contribuiu para aumentar os teores de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e enxofre no solo, e a aceleração da produtividade do milho.

Souza *et al.* (2018) produziu adsorvente a partir da sinterização de cálcio e lodo de esgoto doméstico, utilizando concentrações diferentes de resíduo de concha de molusco como fonte de cálcio. Os autores avaliaram a eficiência de adsorção no processo de remoção de fosfato de soluções aquosas e concluíram que no material com maiores concentrações de cálcio possuem melhor eficiência de remoção.

3.1.1 Produção de adsorventes a partir do lodo de esgoto doméstico

A disposição do lodo deve ser realizada de maneira coerente de modo a evitar o surgimento de problemas ambientais secundários como a emissão de gases do efeito estufa e contaminação dos lençóis freáticos (SAMOLADA AND ZABANIOTOU, 2014).

Geralmente grande parte do lodo é disposto em aterros sanitários e na agricultura como fertilizantes ou na correção de solos. Embora essas ações sejam benéficas, os aterros sanitários possuem capacidade limitada e não acompanham a demanda de lodo produzido nas estações de tratamentos de água e esgoto. A aplicação do lodo na agricultura passou a ser restrito para prevenir maiores riscos à saúde, humana e animal, devido a presença de agentes patogênicos e tóxicos que podem afetar negativamente as propriedades do solo (SMITH, 2009; FOLGUERAS, 2003). Com base nessas restrições, o lodo de esgoto foi recebendo diferentes aplicabilidades, como na geração de energia a partir da incineração, produção de adsorventes para remediar a contaminação de efluentes, produção de materiais utilizados na construção civil (LISK, 1989).

A conversão do lodo de esgoto em adsorvente é uma das alternativas mais promissoras dos últimos anos. Além de apresentar vantagens econômicas, o lodo de esgoto doméstico recebe destaque pela alta eficiência de remoção de contaminantes em efluentes (SOUZA et al., 2018). A aplicação do lodo de esgoto como adsorvente surgiu no ano de 1971. Kemmer *et al.* (1971) avaliaram a estrutura carbonácea do lodo de esgoto e anunciaram a sua aplicabilidade no processo de adsorção, com base nesses estudos. Beeckmans e Ng (1971) realizaram o primeiro estudo de adsorção utilizando o lodo de esgoto calcinado como adsorvente para remover corante de violeta cristal em soluções aquosas, os resultados obtidos nesses estudos foram surpreendentes quando comparados a adsorventes preparados com cinzas volantes e carvão ativado, devido à alta taxa de adsorção do corante no lodo.

A calcinação é uma das técnicas mais citadas para produzir adsorventes, Menendez e colaboradores (2002) descrevem que durante esse processo o material é submetido a elevadas temperaturas que variam entre 300 °C e 900 °C. Durante a calcinação, compostos orgânicos e inorgânicos são volatilizados desobstruindo poros de adsorção e tornando-os livres para acomodar outras partículas durante o processo de adsorção. Embora a técnica de calcinação funcione como ativação do adsorvente, alguns autores realizam a ativação química do material para melhorar a eficiência de remoção de compostos iônicos em soluções aquosas na superfície do adsorvente. Zhai *et al.* (2004) observaram que a presença de $ZnCl_2$ e H_2SO_4 promoveram a alta adsorção de cátions de Cd^{2+} e Ni^{2+} . Os estudos realizados por Martin *et al.* (2002) comprovaram que a presença de H_2SO_4 no adsorvente preparado com lodo de esgoto superaram a captação de cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} quando comparados ao carvão ativado comercial. Com esses resultados, estudou-se a modificação do adsorvente para melhorar a eficiência de adsorção. Outros autores relatam a importância da presença do cálcio na eficiência de remoção de alguns compostos químicos presentes em efluentes. Durante os experimentos de Elliott *et al.* (2002), eles observaram que o fósforo foi removido em

maiores quantidades em adsorventes ricos em cálcio. Os autores explicam que isso acontece devido ao mecanismo de reação de troca que ocorre entre os ligantes. Os íons de cálcio podem funcionar como sítios ativos de adsorção pois, as suas cargas permanecem disponíveis para formar ligações eletrostáticas ou realizar trocas entre os ligantes. Chittoo e colaboradores (2014) utilizaram como adsorventes a lama de ferro-cal e lodo de alúmen para remover compostos de ortofosfato de efluentes. Durante este estudo eles observaram que o material rico em cálcio (lama de ferro com cal) removeu maiores quantidades do soluto. No entanto, é possível produzir adsorventes e modificá-los a partir da adição de materiais que potencializem o processo de adsorção. Nos estudos realizados por Souza *et al.* (2018), o resíduo da concha de molusco foi utilizado como fonte de cálcio para modificar a superfície do lodo de esgoto doméstico.

A disposição de conchas de moluscos como resíduos no meio ambiente é um outro problema enfrentado pelo meio ambiente. O despejo dos resíduos provenientes de moluscos em terrenos baldios provoca a proliferação de vetores de doença. Em consequências dos riscos oferecidos pela disposição inadequada do resíduo de concha de moluscos surgiu a necessidade de oferecer um destino adequado a esse tipo de resíduo. Atualmente a concha é utilizada como matéria prima para a fabricação de alguns materiais. É constituída basicamente por carbonato de cálcio, e por isso ela pode ser considerada uma importante fonte de matéria prima para o desenvolvimento de materiais como: cano de PVC, cal virgem, blocos para construção civil, dentre outros (SANT'ANNA *et al.*, 2007).

Kwon (2004) estudou a adsorção de fosfato em adsorventes produzidos a partir da calcinação de conchas de ostras. O estudo realizado por Kwon teve como objetivo avaliar eficiência de remoção de fosfato em adsorvente constituído por cálcio, e seu estudo comprovou que as conchas de ostras são capazes de atingir até 98% de eficiência de remoção.

3.3 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é a técnica de separação mais empregada na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes, pois ela oferece baixo custo, facilidade de execução e eficiência de remoção, tornando-se uma das técnicas mais vantajosa no processo de remediação das águas (RUTHVEN, 1984).

Esse processo compreende a transferências de massas de moléculas presentes em fluidos líquidos ou gasosos através de uma superfície sólida permitindo a remoção de materiais indesejáveis da água. Os materiais porosos são denominados de adsorventes e os componentes que se acumulam na superfície do adsorvente são denominados de adsorvato (RUTHVEN, 1984).

Normalmente, os adsorventes são materiais capazes de atrair moléculas do fluido para sua superfície, e essa atração ocorre através de mecanismos de adsorção conhecidos por quimissorção e/ou fisissorção. A força de interação existente entre o adsorvente e o adsorvato é determinante na classificação do processo de adsorção. Na quimissorção, as interações moleculares são mais fortes e o processo é irreversível resultado de ligações químicas entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato (ATKINS; PAULA, 2008; RUTHVEN, 1984). Na fisissorção, as forças intermoleculares são mais fracas (forças de Van der Waals) contudo difíceis de serem rompidas, por ser um processo que possui baixa energia de interação, a fisissorção atinge o equilíbrio de forma mais rápida, caracterizando o processo como reversível (ATKINS; PAULA, 2008; RUTHVEN, 1984).

No processo de adsorção, a natureza das forças pode ser avaliada quanto a sua intensidade. A Tabela 3 resume características que evidenciam as diferenças existentes entre os mecanismos de adsorção (Quimissorção e Fisissorção).

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorrem em todos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos	Depende do sólido
Temperatura	Próximo a temperatura de ebulição do gás	Acima da temperatura de ebulição do gás
Cobertura	Monocamadas e multicamadas	Monocamadas
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Calor de adsorção	Geralmente baixo	Geralmente elevado

Tabela 3: Comparação entre Quimissorção e Fisissorção.(Adaptado de Ruthven, 1984).

Durante muito tempo o carvão ativado foi utilizado como adsorvente de diversos contaminantes,mas atualmente ele está sendo substituído por materiais de baixo custo que apresentam também alta eficiência de adsorção. Materiais como casca de fruta,

casca de arroz, palha, resíduos de coco, cascas vegetais, lamas, bagaço, escória de aço, dentre outros, vem sendo estudados para substituir o carvão ativado (MO *et al.*, 2018).

Durante o processo de adsorção é importante avaliar o tamanho, o volume e a disponibilidade dos poros do adsorvente. Fatores que dependem da natureza da matéria prima das condições de síntese do material e muitas vezes da ativação do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Geralmente, a ativação dos adsorvente ocorrem por meio de tratamento térmico e/ou químico visando aumentar a eficiência de adsorção. O tratamento térmico é um tipo de ativação física onde são utilizadas temperaturas elevadas para queimar e degradar os compostos orgânicos presentes no adsorvente. A decomposição e volatilização de matéria orgânica permite a desobstrução dos sítios de adsorção, tornando-os disponíveis para que as moléculas do adsorvato se liguem a eles. O tratamento químico é realizado pela lavagem e/ou imersão do adsorvente em soluções químicas que possuem grupamentos químicos capazes de interagir com moléculas de adsorvato, normalmente os compostos químicos empregados são ácidos, sais e bases (DIZBAY-ONAT *et al.*, 2017).

3.3.1 Fatores que influenciam na capacidade de adsorção

O processo de adsorção pode ser influenciado pela natureza do adsorvente (área superficial, porosidade, densidade, grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente), pela natureza do soluto e pelas condições do processo (relação do adsorvato/adsorvente, agitação, temperatura e pH).

O desempenho do processo de adsorção está diretamente relacionado com a estrutura e porosidade do material que inclui poros conectados com a superfície (poros abertos), e não conectados com a superfície (poros fechados). A porosidade superficial e interna do material pode ser analisada através de microscopia ótica e/ou microscopia eletrônica de varredura (MEV), podendo-se determinar o tamanho dos poros. Um adsorvente eficiente tende a possuir grandes quantidades de poros abertos, o que facilita a movimentação de partículas da camada externa do adsorvente até os sítios de adsorção localizado no interior do poro. A presença de poros fechados no adsorvente impossibilita que a adsorção ocorra internamente (GREGG e SING, 1982).

É importante relacionar o tamanho do poro do adsorvente com o tamanho do adsorvato. A IUPAC classifica os adsorventes em microporosos, mesoporosos e macroporosos. A Tabela 4 apresenta a faixa de diâmetro de cada tipo de poro, uma função característica e exemplos adsorventes para cada classificação.

Tipo	Diâmetro	Principal função	Exemplos de adsorventes
Microporo	Até 2 nm	Transporta moléculas pequenas, tais como gases e solventes comuns	Zeolitas, Carvão Ativado Estrutura Organo-metálica
Mesoporo	2 nm a 50 nm	Transporta moléculas maiores, exemplo: corantes.	Carvão ativado, sílica
Macroporo	Acima de 50 nm	Transporta moléculas gasosas	Metais sinterizados, materiais cerâmicos

Tabela 4: Classificação dos poros de adsorção (Adaptado de Sing, 1982)

O tamanho dos poros é tão importante quanto o tamanho das partículas a serem adsorvidas (adsorvato), principalmente quando o processo de adsorção ocorre por transporte intrapartícula. As partículas com diâmetros superiores aos dos poros de adsorção não conseguem ser transportadas para os sítios ativos.

A interação adsorvato/adsorvente pode ocorrer em função da polaridade que se dá pela afinidade entre grupos funcionais iônicos presentes na superfície do adsorvente e do adsorvato (YING et al. 2007). Aminas e hidroxilas são grupos funcionais polares com maior ocorrência na superfície de adsorventes, sendo na maioria das vezes considerados grupos ativadores dos sítios de adsorção (REINAUDO 2006). Íons de cálcio, alumínio, ferro magnésio também são muito utilizados como modificadores de adsorventes, quando adicionados aos adsorventes esses íons geram sítios ativos e a superfície do material de adsorção fica positivamente carregada, o que facilita a interação com adsorvatos aniônicos (CHEN et al. 2013).

A natureza do solvente e o potencial de hidrogênio (pH) são fatores que influenciam no processo de adsorção, assim como a temperatura durante a síntese do adsorvente e durante o processo de adsorção. Quando o material é submetido a altas temperaturas, os poros são desobstruídos permitindo a penetração de moléculas maiores de adsorvato. O aumento de temperatura durante o processo de adsorção favorece a diminuição da viscosidade da solução aumentando a taxa de difusão das

partículas nas camadas internas e externas dos sítios de adsorção. Outro fator que favorece o aumento da taxa de difusão intrapartícula é o aumento da energia cinética, que também é ocasionado pelo aumento da temperatura (JIMENEZ *et al.*2004).

O potencial hidrogeniônico (pH) influencia no processo de adsorção de acordo com a composição e estrutura superficial do adsorvente, uma vez que os seus valores afetam a dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos (JIMENEZ *et al.*2004). O pH é um dos parâmetros mais importantes para serem avaliados durante o processo de adsorção, ele influencia diretamente na taxa de adsorção, por isso é muito importante determinar um pH ótimo para cada tipo de adsorção. Ao aumentar a quantidade de hidrônio (H_3O^+), a protonação de alguns compostos químicos é facilitada, promovendo maiores interações eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Outro fator importante para ser avaliado no processo de adsorção é a granulometria do adsorvente. De acordo com Ruthven (1984), um bom adsorvente deve possuir alta área específica, quanto menor a granulometria do adsorvente maior será a sua área e sua eficiência de adsorção.

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Estudos cinéticos são importantes para mensurar a quantidade do soluto removido pelo adsorvente em relação ao tempo de contato, pois através dele é possível avaliar o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido. A cinética de adsorção ocorre através de mecanismos que dependem de características físicas e químicas do material (YOUSEF; EL-ESWEDB; AL-MUHTASEBC, 2011; JUNG, 2016). O mecanismo de adsorção em sólidos porosos é representado por quatro etapas:

- 1 - Transporte através do fluido envolvendo o contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente.
- 2 - Adsorção por difusão externa.
- 3 - Difusão interna das moléculas do adsorvato nos poros.
- 4 - Retenção das moléculas do adsorvato nos sítios disponíveis da superfície interna.

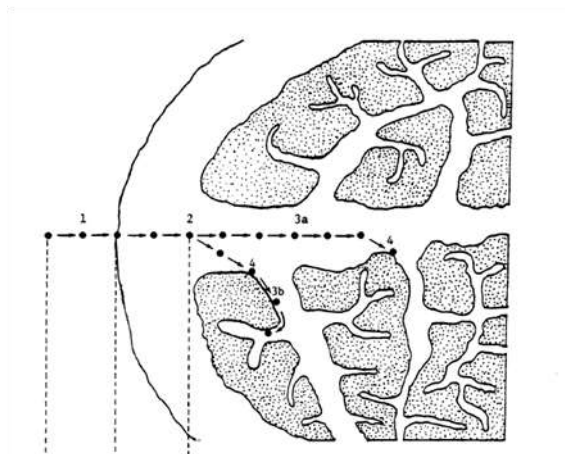


Figura 7: Desenho esquemático do processo de Adsorção. (Adaptado de Weber e Smith, 1986).

O processo de adsorção em sólidos porosos acontece de forma dinâmica tendo início com o transporte do soluto na fase fluida para a superfície do adsorvente. Posteriormente as moléculas passam pelo processo de migração da superfície interna para os poros do adsorvente.

A cinética de adsorção pode ser estudada por modelos matemáticos capazes de descrever o perfil de adsorção, apresentando o tempo de equilíbrio da reação. Os modelos mais utilizados são os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Eles relacionam a taxa do soluto adsorvido (por unidade de massa de adsorvente) e a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade do soluto adsorvido no tempo.

A quantidade de fosfato adsorvida por unidade de massa pode determinada pela Equação 1 (METCALF; EDDY, 2003).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

q_e : quantidade de fosfato adsorvida no equilíbrio por unidade de massa (mg g^{-1})

C_0 : concentração inicial do fosfato na fase líquida (mg L^{-1})

C_e : concentração fosfato no tempo de equilíbrio (mg L^{-1})

m : massa do adsorvente (g)

V : volume (L)

I - Modelo de pseudo-primeira ordem

Pressupõe que os sítios ativos ocupados são proporcionais ao número de sítios ativos desocupados. Esse modelo apresenta predominância de adsorção física, ou seja, o adsorvato e o adsorvente sofrem interações fracas (TANZIFI et al., 2017).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_t t}) \quad \text{Equação (2)}$$

Em que:

q_t : quantidade de fosfato adsorvido no tempo t por unidade de massa (mg g^{-1})

q_e : quantidade de fosfato adsorvido no equilíbrio por unidade de massa (mg g^{-1})

K_t : constante de adsorção de pseudo primeira ordem

t : tempo

II - Modelo de pseudo-segunda ordem

No modelo de pseudo segunda ordem a adsorção química prevalece durante o processo de remoção dos contaminantes, a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional a quantidade de sítios disponíveis (TANZIFI et al., 2017). O modelo de pseudo-segunda ordem é determinado através da Equação (3).

$$q_t = \frac{tk_2q_e^2}{1 + q_ekt_2} \quad \text{Equação (3)}$$

Em que:

q_t : quantidades de fosfato adsorvido no tempo t por unidade de massa (mg g^{-1})

q_e : quantidades de fosfato adsorvido no equilíbrio por unidade de massa (mg g^{-1})

k_2 : constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1})

t: tempo (min)

II - Modelo Elovich

O modelo de Elovich foi desenvolvido para descrever a cinética de um gás em superfícies sólidas, mas ele é capaz também de descrever a adsorção em sistemas líquido- sólido (CHIEN E CLAYTON, 1980). O modelo de Elovich é aplicado para descrever a quimissorção e a heterogeneidade do material.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad \text{Equação (4)}$$

Em que:

q_t : quantidade adsorvida de fosfato por quantidade de adsorvente no tempo t (mg g^{-1})

α : velocidade inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)

β : constante de desorção que está relacionada com a superfície coberta e com a energia de ativação de quimissorção (mg g^{-1})

t: tempo

3.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A relação existente entre as concentrações do adsorvato na superfície do adsorvente e do adsorvato restante na solução é denominada equilíbrio de adsorção, que pode ser obtido a partir de equações matemáticas, também conhecidas por isotermas de adsorção. Esses modelos determinam a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente (PĂCURARIU *et al.*, 2013).

Os principais perfis de isotermas de adsorção estão representados na Figura 8.

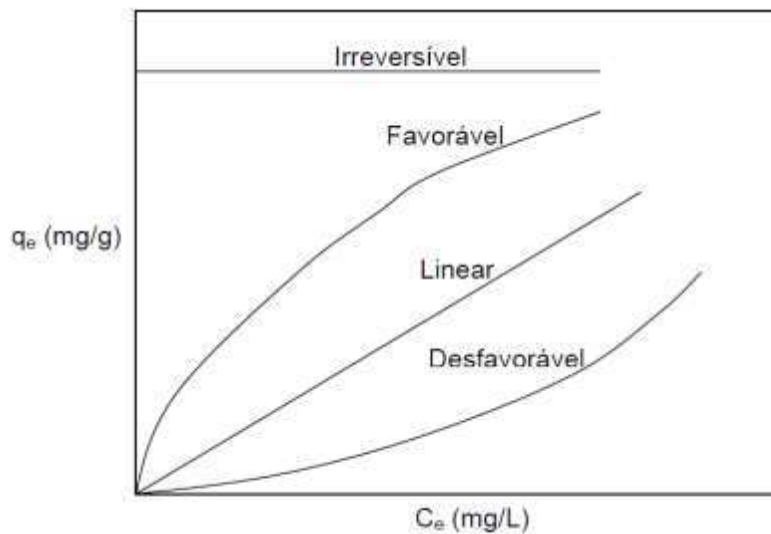


Figura 8: Isothermas de Adsorção. (McCabe *et al.* 1993).

As isothermas apresentadas identificam diferentes comportamentos de adsorção. A isoterma linear passa pela origem e representa proporcionalidade entre a concentração do fluido e a quantidade adsorvida.

As isothermas favoráveis indicam que grandes quantidades de adsorvato podem ser adsorvidas em baixas quantidades de soluto. A isoterma desfavorável não dá indicativo de equilíbrio de adsorção, mostrando que quanto maior for a concentração maior será quantidade de massa adsorvida (CLARK, 2010).

Para estudar o processo de adsorção foram desenvolvidas equações matemáticas (isothermas) para caracterizar o processo. As isothermas descrevem a interação existente entre as moléculas ou íons envolvidos no sistema, e indicam a quantidade máxima adsorvida, contribuindo para avaliar a eficiência de remoção do adsorvente (ÖZACAR; ŞENGİL; TÜRKMENLER, 2008).

As isothermas mais utilizadas no processo de adsorção sólido-líquido são: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin e Koble-Corrigan (FOO & HAMEED, 2010). A Tabela 5 apresenta as isothermas de adsorção, as respectivas equações lineares e suas variáveis.

Isoterma	Linear	Parâmetros
Langmuir	$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m (mg g ⁻¹) K_L (L mg ⁻¹)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	K_F (mg g ⁻¹) (L g ⁻¹) ⁿ n
Tempkin	$q_e = b \ln a C_e$	a (L g ⁻¹) b
Koble-Corrigan	$q_e = \frac{A C_e^n}{1 + B C_e^n}$	A (L ⁿ mg ¹⁻ⁿ g ⁻¹) B (L mg ⁻¹) ⁿ n
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	K_R (L g ⁻¹) a_R (mg ⁻¹) g

q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio; K_L constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹); K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{-(1/n)} (g⁻¹) L^(1/n)); a: constante da isoterma de Temkin; b: constante da isoterma de Temkin; A, B e n: são as constantes da isoterma de Koble-Corrigan. K_r , a_r e g são: parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

Tabela 5: Modelos das Equações das Isotermas de Adsorção. (Adaptada de FOO; HAMEED, 2010)

As equações de Langmuir e Freundlich são estudadas para avaliar os processos de adsorção em monocamadas e multicamadas, respectivamente. A isoterma descrita por Langmuir determina que a adsorção só pode ocorrer em um número fixo, onde os sítios são definidos e equivalentes, não considerando a interação lateral nem o impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas (CABAN, 2019). A isoterma de Langmuir caracteriza uma adsorção homogênea onde as moléculas possuem entalpias e energia de ativação constantes. A isoterma de Freundlich não possui distribuição uniforme, caracterizando uma adsorção heterogênea, essa isoterma descreve a adsorção não-ideal e reversível podendo ser aplicada para adsorção em monocamadas e multicamadas (FOO; HAMEED, 2010).

O modelo de Koble-Corrigan descreve a adsorção em superfícies heterogêneas de modo que incorpora as isotermas de Lagmuir e Freundlich para representar dados de equilíbrio de adsorção. (FOO; HAMEED, 2010).

O modelo de Redlich-Peterson surgiu com a finalidade de corrigir imprecisões das equações da isoterma de Langmuir e Freundlich, em alguns sistemas de adsorção podendo ser aplicado em sistemas homogêneos e heterogêneos (FOO; HAMEED, 2010).

3.6 MÉTODO SOUTHWELL PLOT

Em 1932, R. V. Southwell propôs um método semi empírico que prevê a determinação de cargas críticas de flambagem teóricas em colunas perfeitamente retas com base em experimentos reais realizados em colunas com curvatura inicial definida (SINGER, 1989). Flambagem é considerada uma instabilidade elástica e ocorre quando a peça sofre flexão transversal devido a compressão axial, Figura 9.

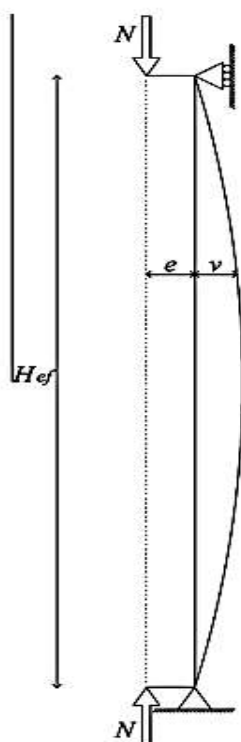


Figura 9: Flambagem de coluna pela presença de carga de compressão axia (MASO, 2014)

A flambagem (encurvadura) ocorre em colunas em que a área de secção transversal é pequena em relação ao seu comprimento, quando submetidos a um esforço de compressão axial. A capacidade de flambagem é determinada pelo deslocamento lateral de uma coluna quando uma força axial é aplicada sobre ela. O método Southwell Plot foi fundamentado nas teorias de deflexões dos materiais elásticos, aos poucos foi ganhando extensões e passou a ser aplicado para avaliar estruturas inelásticas (GIEZEN, 1991). Isso porque o método é usado para estimar a carga crítica de flambagem de um elemento comprimido levando em consideração a excentricidade da carga de forma implícita e requer uma resposta elástica da estrutura.

Durante a realização de testes não destrutivos esse método foi aplicado para determinar a resistência e rigidez de uma estrutura real, onde a carga empregada na coluna permanecia dentro do limite elástico (DONNELL, 1938). Em 1948 Wang aplicou um estudo matemático mais rigoroso para verificar o comportamento inelástico de colunas, comparando-as com estruturas elásticas, e aplicou o método southwell para realizar leituras simultaneas de cargas e deformações. O método Southwell Plot consiste em assumir que existe uma relação (Equação 5) entre a deflexão lateral, h , e a carga aplicada, N , que depende do carga crítica, P_{cr} é a deformação lateral inicial a meia altura, a .

$$\frac{h}{N} = \frac{h}{P_{cr}} + \frac{a}{P_{cr}} \quad \text{Equação 5:}$$

De acordo com Singer (1989), o método Southwell Plot pode ser aplicado para suavizar os dados experimentais em estudos paramétricos removendo os efeito de imperfeição que podem surgir nos sistemas reais durante os experimentos, a exemplo da heterogeneidade do material e as perturbações sofridas por ele durante o estudo de flambagem. Uma vez que os transdutores de deslocamentos, utilizados nas engenharias de estruturas, não são capazes de determinar grandes deslocamentos, a flambagem se torna um problema típico, visto que esses registros são importantes para acompanhar a trajetória de equilíbrio de uma coluna, caracterizado pela carga (N) *versus* o deslocamento (h). Nesses casos, o método Southwell Plot podem ser aplicados e a carga crítica de flambagem determinada pelo inverso da inclinação da reta ajustada entre os pontos (h/P) e (h), (BLUM & RASMUSSEN, 2018).

As trajetórias de equilíbrio do fenômeno de flambagem de coluna são muito semelhantes às curvas obtidas por estudos cinéticos em um processo de adsorção. Portanto, é possível aplicar o gráfico de Southwell para estimar com precisão o valor da quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (q_e) sem a necessidade de observações de longo prazo. Nesse caso, o tempo é análogo ao deslocamento. Da mesma forma que a carga crítica de flambagem nos pilares é estimada, por analogia, a estabilização q_e também pode ser estimada. A aplicação do método Southwell Plot para o processo de adsorção consiste em construir um gráfico do tempo (t) / quantidade adsorvida (q_e) vs. tempo (t) e a partir daí o inverso da inclinação da linha ajustada entre esses pontos irá indicar o valor de q_e que determina o ponto assintótico, ou seja, o valor no qual ele se estabiliza. O valor de q_e foi encontrado para todo o conjunto de dados experimentais e o tempo de equilíbrio determinado pela análise dos erros encontrados em cada ponto.

3.7 REMOÇÃO DE FOSFATO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

A eutrofização é um processo decorrente de altas concentrações de nutrientes na água, a exemplo do fosfato que é um dos mais encontrados, tornando-se responsáveis pela ocorrência desse fenômeno (BERTOL, 2005). Além de afetar a potabilidade da água, o processo de eutrofização impossibilita o desenvolvimento da biodiversidade local, uma vez que a fotossíntese é impedida de acontecer devido à grande quantidade de matéria orgânica em suspensão que passa a funcionar como barreira para a entrada de energia solar (ZOU; WANG, 2013; CAMARGO, 2010; SCHOUMANS *et al.*, 2014).

Diante dos problemas ambientais provocados pela alta disponibilidade de fosfato nas águas, o processo de adsorção está sendo amplamente utilizada no tratamento de efluentes.

A Tabela 6 apresenta trabalhos de adsorção realizados recentemente para remover fosfato de efluentes. Os trabalhos citados mostram que os autores variaram o tempo de contato do adsorvente com as soluções, a dosagem de adsorvente e o pH das soluções.

Materiais	Modo de preparo do adsorvente	Qmax (mg g⁻¹)	Referência
Concha de Molusco com lodo de esgoto	Os precursores foram misturados e calcinados em forno mufla	21,4	SOUZA <i>et al.</i> , 2018
Lodo de esgoto modificado com Zircônio	Lodo foi disperso em solução de zircônio, agitado por 8 h e em seguida liofilizado	27,55	WANG <i>et al.</i> , 2018
Zeólitos modificados com lantânio obtidos de cinzas volantes	Cinzas volantes Foram colocadas em solução de NaOH O lantânio foi incorporado a amostra	11,37-58,22	GOSCIANSKA <i>et al.</i> , 2018
Lodo de Esgoto modificado com óxido de cálcio	O material foi obtido a partir da sinterização do lodo de esgoto com óxido de cálcio	49	KRISHNA <i>et al.</i> , 2017
Bentonita modificado com ZrRBT ZrNaBT ZrCaBT	O material foi sintetizado a partir da mistura mecânica da bentonita com zircônio após o pré- tratamento com íons de sódio e cálcio.	9 7,25 13,4	LIN <i>et al.</i> , 2018
Biochar impregnado com Mg/Al	O material foi sintetizado por co-precipitação	81,83	LI <i>et al.</i> , 2016

Tabela 6: Adsorção de fosfato com diferentes adsorventes.

Wang *et al.* (2018) utilizaram o zircônio para ativar o adsorvente preparado com lodo de esgoto, utilizados para remover fosfato de soluções aquosas, os resultados de caracterização mostraram que o zircônio aderiu facilmente a superfície do adsorvente e

facilitou a remoção de fosfato os autores avaliaram que o material preparado tinha capacidade máxima de remoção de $27,55 \text{ mg g}^{-1}$.

Nos estudos realizados por Goscianska *et al.* (2018) cinzas volantes e lantânio foram utilizados para sintetizar zeólitas para avaliar a adsorção de fosfato, os autores observaram que a capacidades de adsorção variou de acordo com a temperatura, pH da solução e as concentrações de adsorbato. Eles realizaram um estudo para avaliar a eficiência de adsorção em zeólitas naturais e em zeólitas sintéticas, os autores observaram que o material preparado sinteticamente possui maior capacidade de adsorção do que as zeólitas naturais.

Estudos realizados por LIN *et al.* (2018) mostraram que é possível utilizar a bentonita como adsorvente de fosfato. Os autores estudaram a eficiência de remoção para a bentonita sinterizado com zircônio (ZrRBT) e bentonita com zircônio pré-tratados com Ca^+ (ZrCaBT) e Na^+ (ZrNaBT). Os resultados desse trabalho sugerem que o material preparado com bentonita, zircônio e cálcio possui maior eficiência de adsorção, justificado pelos íons sódio e cálcio que possuem o mesmo tipo de interação com os íons de fosfato, mas a deficiência de adsorção do material pré-tratado com sódio se dá pela diminuição da superfície de contato do adsorvente.

O biocarvão utilizado por Li *et al.* (2016) para adsorver fosfato em efluentes foi produzido a partir de resíduo de cana de açúcar. O biocarvão foi modificado com a adição de Mg/Al em diferentes proporções, todos os biocarvões foram submetidos aos testes de adsorção. Os autores concluíram que altas taxas de Mg/Al potencializam o efeito de adsorção no biocarvão produzido a partir dos resíduos de cana de açúcar.

Os trabalhos de adsorção realizados por Souza *et al.* (2018) e Krishna *e al.*(2017) trouxeram contribuições significantes para o desenvolvimento deste trabalho, ambos prepararam o adsorvente a partir do lodo de esgoto com adição de cálcio por sinterização.

No processo de adsorção do fósforo, Souza *et al.* (2018) utilizaram lodo de esgoto doméstico e resíduo de concha de molusco como precursores do adsorvente. O material foi preparado com diferentes proporções, e calcinado em forno mufla. É importante ressaltar que Souza *et al.* (2018) não avaliou a granulometria do adsorvente, mas realizou um estudo muito importante onde foram determinadas quantidade de cálcio necessária para potencializar o adsorvente. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de aproximadamente $21,4 \text{ mg g}^{-1}$.

Krishna *et al.* (2017) utilizaram óxido de cálcio e lodo de esgoto para produzir um adsorvente por calcinação em diferentes temperaturas, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados indicaram a capacidade máxima de adsorção correspondente a

aproximadamente 49 mg g^{-1} para os adsorventes preparados com temperaturas mais elevadas, $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 COLETA DO LODO DE ESGOTO

O Lodo de Esgoto doméstico (MS01) utilizado na produção do adsorvente neste trabalho foi coletado no leito de secagem da Estação de Tratamento de Esgoto Jacuípe II, localizada Estrada da Ponte Rio Branco, Feira de Santana – BA. A estação de tratamento de esgoto dispõe de reatores *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) que realiza processos de decantação, digestão e separação de fases. A coleta do lodo de esgoto foi realizada após o cumprimento de todas as etapas, o lodo foi retirado do leito de secagem após 41 dias de estabilização.

Para que o lodo de esgoto fosse retirado de forma homogênea foi necessário dividir o leito de secagem quatro quadrantes imaginários (Figura 10), obedecendo a norma NBR 10007/97, foi retirado de cada quadrante uma quantidade de aproximadamente 1 litro de MS01. O material foi homogeneizado em um balde metálico e posteriormente armazenado em vasos plásticos com capacidade de 5 litros.



Figura 10: Leito de secagem para a estabilização lodo de esgoto doméstico localizado na Universidade Estadual de Feira de Santana.

4.1.1 Estabilização do Lodo de Esgoto

A estabilização do lodo é o processo de maturação da matéria, onde o material orgânico é digerido e degradado. Durante a estabilização do material a produção de odores e microrganismos patogênicos são reduzidos. Esse processo é muito importante para diminuir os riscos oferecidos pelo lodo de esgoto na sua destinação final (ANDREOLI, 2001).

4.2 OBTENÇÃO DO RESÍDUO DE CONCHA DE MOLUSCO

Os resíduos de conchas de moluscos (RCM) foram provenientes do município de Maragogipe, Bahia, e são originados de dois tipos de moluscos: o *Brasilliana* (chumbinho) e o *Tagelus Plebeius* (mapé), ambos provenientes da pesca artesanal. Por ser rico em cálcio esse resíduo foi utilizado como material precursor do adsorvente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO DE ESGOTO

Após a realização da coleta do lodo de esgoto é importante estudar algumas propriedades do material utilizado no estudo para que seja possível lhe fornecer uma disposição mais adequada. Para este estudo, foram realizadas análises de pH, teor de sólidos totais, sólidos voláteis, teor de umidade, determinação de nitrogênio total, espectroscopia vibracional da região do infravermelho e determinação do carbono orgânico total (COT).

4.3.1 Análise de pH

A concentração de íons hidrogênio, $[H^+]$, no lodo de esgoto foi avaliada medindo o pH (potencial de hidrogênio), a medida foi realizada pela pelo método potenciométrico

através da inserção do eletrodo em um recipiente contendo 5 g de lodo de esgoto em 25 mL de água destilada, as medidas foram realizadas de acordo com a descrição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA–AWWA–WEF, 1995). O aparelho utilizado foi um pHmetro de bancada QUIMIS.

4.3.2 Teor de sólidos totais e sólidos voláteis

A norma NBR 10664/1989 define os sólidos totais como o material residual que permanece na cápsula após os processos de evaporação da água presente na amostra e secagem do material, podendo ser calculado pela equação (6).

$$ST(mg \times L^{-1}) = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{V} \quad \text{Equação (6)}$$

Em que:

m_2 : massa da cápsula contendo o resíduo total (mg)

m_1 : massa da cápsula vazia (mg)

V : volume da amostra (mL).

O volume foi coletado com auxílio de uma proveta e as amostras retiradas possuíam volumes suficientes para fornecer 25 e 250 mg de resíduos.

Para determinar os valores dos sólidos totais voláteis foi calculado a diferença entre os valores dos sólidos totais e sólidos fixos. O sólido fixo foi determinado por um método semelhante ao realizado para determinar os sólidos totais, se diferenciando apenas na faixa de temperatura de calcinação, que é realizado em um forno mufla a $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

O material obtido após a calcinação foi definido como sólido fixo, os sólidos totais voláteis foram calculados de acordo com a Equação (7).

$$STV (mg \times L^{-1}) = \frac{(m_3 - m_1) \times 1000}{V} \quad \text{Equação (7)}$$

Em que:

m_3 : massa da cápsula contendo o resíduo fixo (mg)

m_1 : massa da cápsula vazia (mg)

V : volume da amostra (mL)

O volume foi coletado com auxílio de uma proveta e as amostras obtidas tinham volumes suficientes para fornecer entre 25 e 250 mg de resíduos.

4.3.3 Teor de umidade

O teor de umidade foi definido pela Equação 8 seguindo os padrões descritos nas normas do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.

$$U = 100 \times Pa/Ps \quad \text{Equação (8)}$$

em que:

U: Umidade (%)

Pa: Peso da amostra

Ps: corresponde ao peso de sólidos totais

4.3.4 Determinação de nitrogênio total (método Kjeldahl):

A determinação do nitrogênio total foi realizada de acordo com o método sugerido pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, que se baseia no método titulométrico de Kjeldahl, realizado em três etapas: digestão,

destilação e titulação. Esta titulometria consiste na digestão da amostra com ácido sulfúrico concentrado e em contato com o adsorvente, realizada sob aquecimento.

Digestão: consiste em um processo de mistura do cálcio, do lodo de esgoto e do ácido sulfúrico para redução do nitrogênio a íon amônio. O processo necessita de 0,55 g da mistura catalítica e 0,1 g de lodo, que são transferidos para tubos digestores, seguida da adição de 5 mL de H₂SO₄ concentrado. O tubo contendo a mistura é então submetido a aquecimento lento na placa digestora até a faixa de 350 °C. A digestão é concluída quando se observa uma aparência translúcida do líquido, sendo importante a realização do branco.

Destilação: o íon amônio se desloca na presença de uma base forte (NaOH a 40%) em um destilador microKjedahl.

Titulação: após a destilação, a determinação da amônia digerida é realizada usando uma solução de ácido bórico a 4%. Utilizando-se titulometria com uma solução padrão de ácido hidrocloreídrico, fator 0,98 na presença de uma mistura de indicadores (verde bromocressol e vermelho metila) é determinado o excesso de amônio.

$$\%N = \left(\frac{V_{H^+} M_{H^+} M_{AN}}{m_{\text{lodo}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação (9)}$$

Em que:

V_{H+}: volume titulado do ácido

M_{H+}: concentração do ácido

M_{AN}: massa atômica do nitrogênio

m_{lodo}: massa da amostra do lodo de esgoto

4.3.5 Determinação do carbono orgânico total

A partir dos valores de Sólidos Voláteis (SV), o Carbono Orgânico Total (COT) foi obtido usando o fator de correção correspondente a 1,86 (PEREIRA et al., 2006).

$$COT = \frac{STV}{1,86} \quad \text{Equação (10)}$$

4.4 SÍNTESE DO ADSORVENTE

O adsorvente (MAD10) foi sinterizado a partir da mistura física do lodo de esgoto doméstico com resíduos da concha de moluscos. Esse processo ocorreu a partir da mistura preparada com 10% de cálcio (resíduos da concha de moluscos), seguida por maceração e peneiramento em peneiras 80 mesh. As amostras foram submetidas a uma temperatura de 700 °C em forno mufla com atmosfera oxidante, essa temperatura foi determinada de acordo com os resultados da análise térmica (TG) dos precursores. A taxa de aquecimento da mufla foi de 19 °C min⁻¹. As amostras foram calcinadas durante 1 hora, o resfriamento das amostras aconteceu de forma lenta, no interior do forno.



Figura 11: (a) lodo seco e macerado, (b) resíduo de concha de molusco, (c) mistura dos precursores a e b (peneirados a 80 mesh), (d) Material calcinado (MAD10).

A Figura 11 apresenta os estágios dos precursores até a preparação do adsorvente, em (a) o MS01 apresenta-se seco, esse material foi macerado manualmente com auxílio de cadinho e pistilo, o resíduo de concha de molusco triturado está representado na Figura 11 (b). Na Figura 11 (c) o MS01 encontrasse misturado com 10% de massa do resíduo de concha de molusco. O material foi macerado em um cadinho e peneirado em 100 mesh, e sinterizado a temperatura de 700°C durante 1 hora. O resfriamento aconteceu de forma lenta, esse processo deu origem ao adsorvente MAD10 apresentado na Figura 11 (d).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Os adsorventes foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TG), Fluorescência de Raio X (EDX), Difração de Raios X (DRX), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e Ponto de Carga Zero (PCZ).

4.5.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada para o adsorvente MAD10 e para o RCM para avaliar as perdas de massa durante esses processos térmicos. Essa análise foi realizada utilizando cerca de 50 mg das amostras, em cadinho de platina, em um aparelho Shimadzu TG50. O intervalo de temperatura foi de 25 até 1000 °C, em atmosfera oxidante, sob fluxo de 50 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.5.2 Análise elementar (EDX)

Essa técnica é responsável por determinar a quantidade dos elementos presentes numa amostra de adsorvente, o que permite analisar a composição do material podendo prever possíveis interferências no estudo. As análises elementares foram realizadas para os adsorventes antes e depois do processo de adsorção, utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia Shimadzu EDX720, operando com fonte de ródio. As amostras na forma de pó foram acondicionadas em porta-amostras de polipropileno, fornecidos pelo fabricante. As análises foram realizadas no modo semiquantitativo.

4.5.3 Difração de Raios X (DRX)

Essa análise consiste em espalhar a radiação eletromagnética provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes do adsorvente, determinando experimentalmente a estrutura cristalina do material. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV CuK , 30 mA, numa faixa de 2θ de 2,0 a 80°, e velocidade de 2° min^{-1} , com fendas de 0,5° para espalhamento, 0,5° para recepção e 3 mm para saída. A análise semi-quantitativa das fases dos cristais foi realizada utilizando o software X'Pert HighScore.

4.5.4 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR).

Para determinar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente foi realizada a análise de infravermelho por transformada de Fourier entre as faixas 4000 a 400 cm^{-1} . Os comprimentos de onda emitidos pelas movimentações vibracionais e rotacionais realizadas pelas ligações químicas de cada molécula foram detectados pelo equipamento, determinando os grupos presentes na superfície do adsorvente.

4.5.5 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi realizado tanto para os materiais precursores do adsorvente, lodo de esgoto e resíduo de concha de molusco e para o adsorvente preparado com 10% de cálcio. O PCZ corresponde ao ponto indicado pelo pH quando a superfície do adsorvente se encontra neutra.

O procedimento realizado para determinar o PCZ segue a metodologia do experimento dos 11 pontos (GUILARDUCI *et al*, 2006). Nessa metodologia 11 soluções foram ajustadas a pHs diferentes (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11) cada solução continha 20mL da solução de fosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e 20 mg do adsorvente, os ajustes de pH foram realizados com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

As amostras foram agitadas em mesa agitadora e o pH final foi lido 24 h depois. Os resultados foram apresentados em um gráfico de ΔpH versus pH inicial. O PCZ é indicado pelo pH onde a superfície do adsorvente se comporta como tampão, e permanece neutro.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.5.1 Preparo de soluções

O preparo de soluções consiste em preparar uma solução estoque de fosfato monobásico de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com concentração de 100 mgP L^{-1} o material preparado foi estocado em frasco âmbar, as soluções de 50 mgP L^{-1} e 30 mgP L^{-1} foram preparadas a partir da diluição da solução estoque.

4.5.2 Construção da Curva Analítica

Para determinar as concentrações de fosfato antes e depois da cinética de adsorção foi necessário calibrar o Espectrofotômetro UV-VIS de feixe duplo com especificação TU-1880, com comprimento de onda (λ) de 880 nm utilizando a metodologia do ácido ascórbico adotada por Silva (2001). Para a realização desse procedimento todas as vidrarias utilizadas precisaram ser lavadas com detergente específico (com ausência de fosfato), a vidraria foi imersa em uma solução preparada ácido clorídrico concentrado e água na proporção de 1:3, garantindo a remoção de fósforo proveniente de experimentos anteriores, o material foi enxaguado com água deionizada. A construção da curva foi realizada com concentrações de solução padrão (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 mg L^{-1}), a curva de calibração traçada no gráfico absorvância versus concentração está representada na Figura 12.

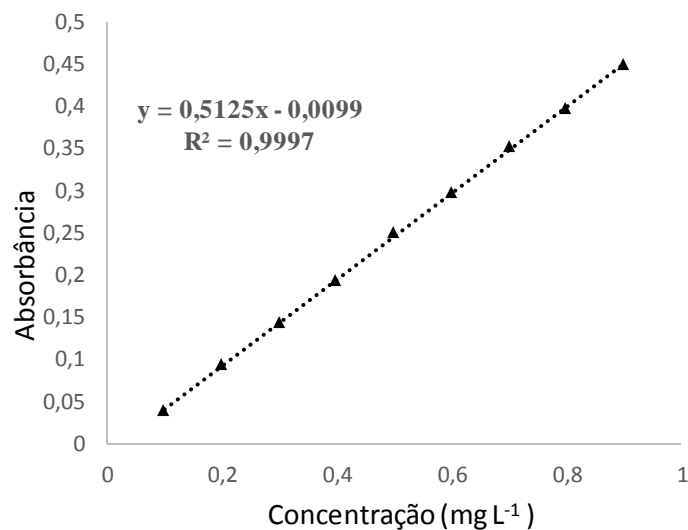


Figura 12: Curva de Calibração do fosfato.

A equação gerada pela curva de calibração funciona como parâmetro para realizar cálculos reais de concentrações de íons fosfato antes e depois do processo de adsorção.

4.5.3 Estudo cinético de adsorção

Os ensaios foram realizados a partir da suspensão do adsorvente em soluções de íons fosfato em temperatura ambiente. Foram realizados testes cinéticos variando-se a massa do adsorvente, as concentrações das soluções de fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4), e o tempo de contato do adsorvente com as soluções. As concentrações escolhidas para realização do estudo cinético de adsorção foram de 30, 50 e 100 mgP L⁻¹. As massas do adsorvente utilizada para cada estudo foram de 0,10, 0,15, 0,25 e 0,30 g. O tempo de contato variou entre 60 e 600 minutos. A metodologia adotada para a realização deste trabalho foi adaptada de Souza *et al.* (2018). Os ensaios foram realizados em duplicata e as análises de concentrações de equilíbrio foram lidas em espectrofotômetro UV-VIS.

4.5.4 Avaliação do efeito do potencial hidrogeniônico (pH) na adsorção do fosfato.

Este estudo foi realizado através do método do ácido ascórbico e teve como base a metodologia utilizada por Souza (2018), o ensaio foi realizado utilizando-se 0,30 g do adsorvente MAD10 em 30 mL da solução de fosfato à 25 mg L⁻¹. Para cada amostra foi ajustado um pH diferente (que variou de 2 a 10), o ajuste de pH foi realizado com soluções a ácido clorídrico (HCl à 0,1 mol L⁻¹) e hidróxido de sódio (NaOH à 0,1 mol L⁻¹).

Cada amostra permaneceu sob agitação por 6 h, a concentração de fosfato foi determinada por espectrofotômetro UV-VIS de feixe duplo com especificação TU-1880, em um comprimento de onda (λ) de 880 nm.

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a obtenção das isotermas foram realizados ensaios de adsorção utilizando 0,3 g do adsorvente e 30 mL da solução de fosfato em concentrações que variaram de 30 mg P L⁻¹ a 660 mg P L⁻¹. As suspensões apresentaram pH entre 7,2 e 7,6 e não houve ajuste de pH ao longo do processo.

As isotermas de adsorção construídas relacionando q_e versus C_e obtidas, os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir (equação 11) e Freundlich (equação 12) (LI *et al.*, 2016), para determinar o modelo que melhor se ajusta ao processo de adsorção.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação (11)}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação. (12)}$$

Em que:

C_e : concentração de equilíbrio (mg L^{-1})

q_e : quantidade de matéria adsorvida (mg g^{-1})

q_m : quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1})

K_L : constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1})

K_F : constante de adsorção de Freundlich (mg g^{-1})

n : fator de heterogeneidade

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO

Para caracterizar o MS01, foram estudados o potencial de hidrogênio (pH), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), umidade. As características físico-químicas do lodo de esgoto doméstico estão relacionadas com a sua origem, que pode variar diariamente, avaliar essas características é muito importante para dar aplicabilidade adequada ao lodo de esgoto.

O potencial de hidrogênio é um indicador capaz de avaliar o estado de decomposição da matéria orgânica presente no MS01, as condições de neutralidade são favoráveis para a atividade microbiana favorecendo a decomposição do material orgânico presente no lodo (SILVA, 1977). Estudos realizados por Fialho *et al.* (2005) apontam que a faixa ideal de pH para que o material se estabilize por meio de microrganismos varia entre 5,5 e 8,5.

O percentual de carbono orgânica total (COT) tem relação com a maturação do lodo de esgoto, nessas condições é possível avaliar que quanto maior o tempo de estabilização do MS01 menor o percentual carbono orgânico total.

Os teores de nitrogênio estão relacionados com a estabilização anaeróbica, durante esse processo as bactérias geram alguns gases, entre eles amônia e gás nitrogênio.

Os sólidos totais (ST) e os sólidos voláteis (SV) podem ser classificados como os resíduos que permanecem no lodo de esgoto depois de ser seco a uma temperatura de 105 °C. Os ST e os SV são avaliados como parâmetro indicador da estabilização da matéria orgânica presente no lodo de esgoto, essa relação vem da capacidade de se avaliar o teor de putrefação do material, os odores produzidos pelo lodo de esgoto são ofensivos e atraem vetores transmissores de doenças (CORREIA, 2009).

A umidade pode variar de acordo com as precipitações de chuvas enquanto o material permanece estabilizando.

Este estudo foi realizado utilizando-se o lodo de esgoto doméstico da estação Jacuípe II de Feira de Santana, a amostra para produção de adsorvente foi retirada do leito de estabilização após 41 dias de permanência, os resultados foram organizados na Tabela 7 e os valores são apresentados com os seus respectivos valores de correção.

PARÂMETROS	AMOSTRA MS01
pH	6,31 ± 0,06
COT (%)	50,02 ± 0,22
Nitrogênio Total (g kg ⁻¹)	13,86 ± 0,27
Sólidos Totais (%)	71,62 ± 0,01
Sólidos Totais Voláteis (%)	93,04 ± 0,42
Umidade (%)	28,38 ± 0,01

Tabela 7: Características físico-químicas do lodo de esgoto proveniente da ETE Jacuípe II.

De Fialho *et al.* (2005) faixas de pH muito altas podem interferir no tratamento biológico do lodo de esgoto, eles definiram que as faixas de pH ideal para o tratamento biológico variam entre 5,5 e 8,5, o lodo utilizado neste trabalho foi retirado do leito de estabilização após permanecer por 41 dias de maturação, o lodo apresentou um pH dentro da faixa desejada (6,31) favorecendo o processo de estabilização.

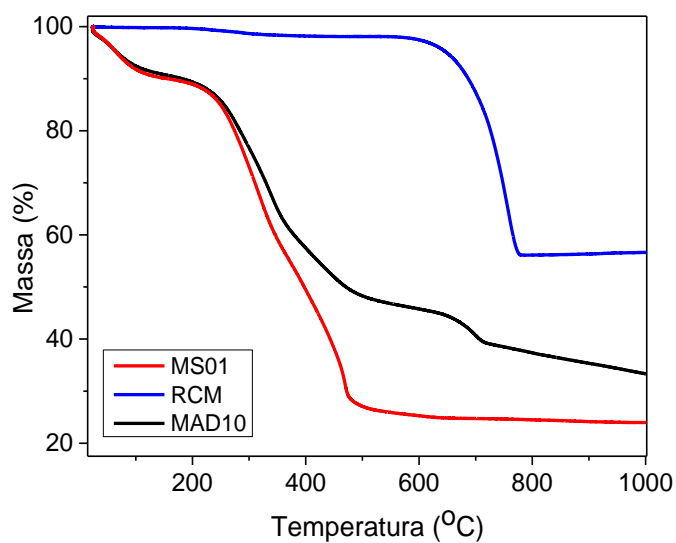
A quantidade de carbono orgânico total (COT) encontrada corresponde a 50% do material, o carbono é o elemento com maior volume presente no lodo, durante o processo de estabilização os valores de COT tendem a diminuir e essas perdas são decorrentes da digestão e/ou volatilização da matéria orgânica.

Reis (2012) realizou um estudo de caracterização do lodo de esgoto doméstico, também oriundo da Estação Jacuípe II de Feira de Santana, e os valores referentes a sólidos totais, sólidos voláteis e teores de nitrogênio encontrados pelos autores são bem inferiores aos valores mostrados nesse estudo. Como dito anteriormente, as características do lodo de esgoto doméstico podem variar bastante, as condições climatológicas são muito influentes para a caracterização do lodo. Durante a sétima semana de estabilização do lodo de esgoto houve uma precipitação de 14,6 mm, o que pode ter sido responsável pelo aumento do percentual de sólidos totais e voláteis. Fialho *et al.* (2005) revela que quando altos teores de nitrogênio são encontrados no lodo de esgoto, o período de estabilização não foi suficiente para removê-los.

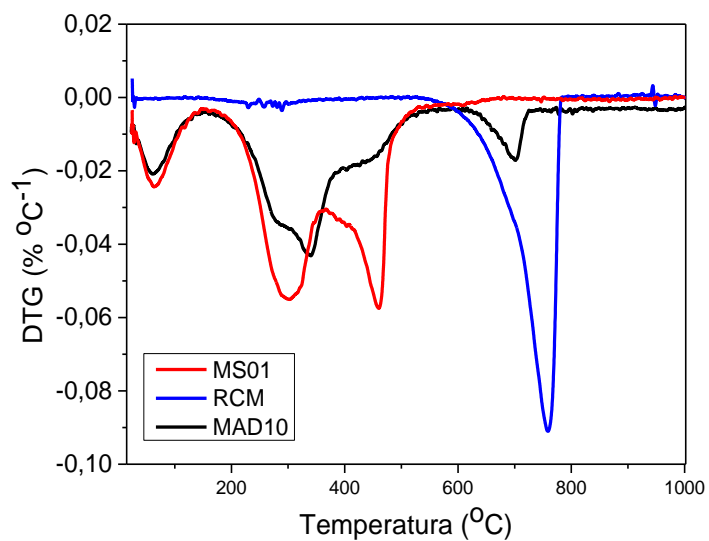
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

O adsorvente MAD10 foi produzido pela combinação do lodo de esgoto doméstico (MS01) e resíduos de concha de moluscos (RCM). As curvas de análise termogravimétrica dos precursores e adsorvente apresentados nas Figuras 13a e 13b estão em concordância com os resultados do trabalho de Souza *et al.* (2018), exceto pela diferença na quantidade de orgânico do MS01. O lodo de esgoto utilizado neste trabalho apresentou perda de total de massa correspondente a 73% indicando seu maior conteúdo de material orgânico. O perfil de decomposição do MS01 mostra as três principais etapas características para combustão do lodo doméstico: (i) $T < 200$ °C pela perda de água adsorvida, (ii) 200 °C $< T < 500$ °C correspondente ao material biodegradável e (iii) $T > 500$ °C atribuído a degradação de materiais mais estável e inorgânicos (FONT *et al.*, 2001). Quando o RCM é misturado ao MS01 para produzir o adsorvente MAD10 esses intervalos de temperatura são ligeiramente alterados, e algumas mudanças importantes foram observadas, como uma etapa adicional possivelmente referente a decomposição do CaCO_3 , além de uma menor perda de massa, cerca de 61%. Na curva do RCM, observa-se uma perda de 43% de massa pela decomposição do CaCO_3 na região de $700 - 800$ °C (CHECA *et al.*, 2005) mas no adsorvente esse processo ocorre em temperaturas mais baixas, entre $650-750$ °C. A amostra MAD10 foi calcinada na temperatura de 700 °C com base nesses resultados de TG, e o adsorvente produzido permaneceu com a denominação de MAD10.



(a)



(b)

Figura 13: Análises térmicas de lodo de esgoto seco (MS01), resíduos de casca de molusco (RCM) e amostra MAD10: (a) curvas de TG e (b) de DTG. Condições: 20 mg, no fluxo de ar, 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹.

5.2.2 Análise elementar (EDX)

A Análise Elementar (EDX) contribuiu para detectar a presença de óxidos no adsorvente preparado com lodo de esgoto doméstico e resíduo de concha de molusco.

A Tabela 8 apresenta o percentual de óxidos encontrados no MS01, RCM e MAD10. A partir dos resultados apresentados é possível destacar a presença do óxido de cálcio (CaO) em maiores quantidades no RCM correspondendo a um teor de 97,7%, e no MAD10 o teor de 29,82%.

Constituintes	MS01	RCM	MAD10
CaO	11,68 ± 0,03	97,70 ± 0,08	29,82 ± 0,04
SiO ₂	20,02 ± 0,12	0,46 ± 0,02	18,68 ± 0,08
Fe ₂ O ₃	26,04 ± 0,04	0,29 ± 0,01	15,61 ± 0,02
Al ₂ O ₃	10,78 ± 0,17	nd ^a	10,20 ± 0,12
P ₂ O ₅	9,16 ± 0,07	nd ^a	9,47 ± 0,05
SO ₃	11,31 ± 0,04	0,19 ± 0,01	5,75 ± 0,02
ZnO	5,05 ± 0,02	nd ^a	2,28 ± 0,01
TiO ₂	3,19 ± 0,02	0,22 ± 0,01	2,29 ± 0,01
Outros	2,77	1,14	5,90

nd^a: não encontrado, MS01: Lodo seco (100 mesh), RCM: Resíduo de concha de molusco, MAD10: Adsorvente.

Tabela 8: Óxidos presentes nos adsorventes (%)

A presença de maiores quantidades de CaO no MAD10 se dá pela adição de 10% em massa de resíduo de concha de molusco durante a síntese do adsorvente, o SiO₂ aparece no como o segundo óxido mais presente no MAD10, devido as propriedades do MS01 que é rico em argila, silte e areia.

Assim como o óxido de cálcio (CaO) os óxidos de ferro (Fe₂O₃) e óxidos de alumínio (Al₂O₃) são importantes no processo de adsorção do fosfato em soluções aquosas uma vez que presença íons de cálcio, alumínio, ferro e magnésio facilitam a interação do fosfato com o adsorvente (CHEN *et al.*, 2013).

5.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A figura 14 apresenta os difratogramas de Raios X das amostras de lodo de esgoto seco (MS01), resíduo de concha de molusco (RCM) e do adsorvente (MAD10).

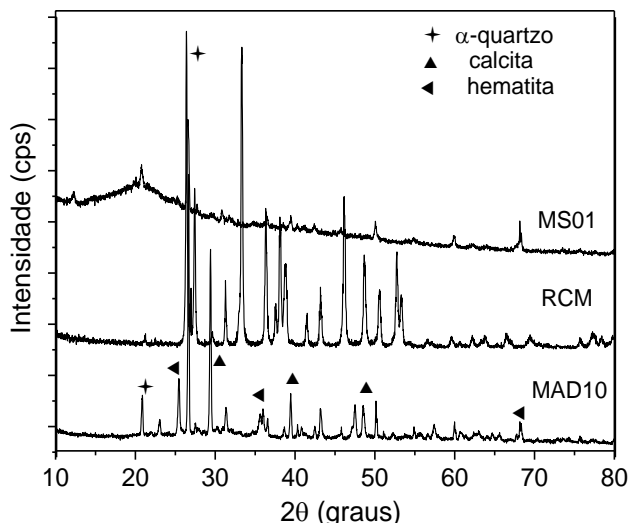


Figura 14: Difratogramas de Raios X das amostras de: (a) lodo de esgoto seco (MS01); (b) resíduos de conchas de moluscos (RCM); e (c) adsorvente MAD10.

O difratograma do MS01 apresenta uma região amorfa em 2θ entre 15 a 30° referente pela presença de matéria orgânica rica em carbono, com algumas reflexões referentes aos óxidos apresentados pela análise elementar EDX como a presença da sílica SiO_2 com a fase de quartzo em $2\theta = 25^\circ$. O RCM possui característica totalmente cristalina devido a presença de óxidos de cálcio na sua composição. Devido a presença de RCM e a perda da matéria orgânica durante a calcinação o MAD10 apresentou maior cristalinidade, como podemos observar pelos picos identificados na fase do α -quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

5.2.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi identificado no momento em que a superfície do adsorvente apresentou-se neutra, isto é, quando a quantidade de cargas positivas e negativas são iguais. O PCZ foi determinado graficamente e observado quando o ponto da curva intercepta a abcissa. Este estudo foi aplicado para estudar o lodo de esgoto doméstico (MS01) seco *in natura* para o resíduo de concha de molusco e para o adsorvente preparado a partir da sinterização dos dois materiais.

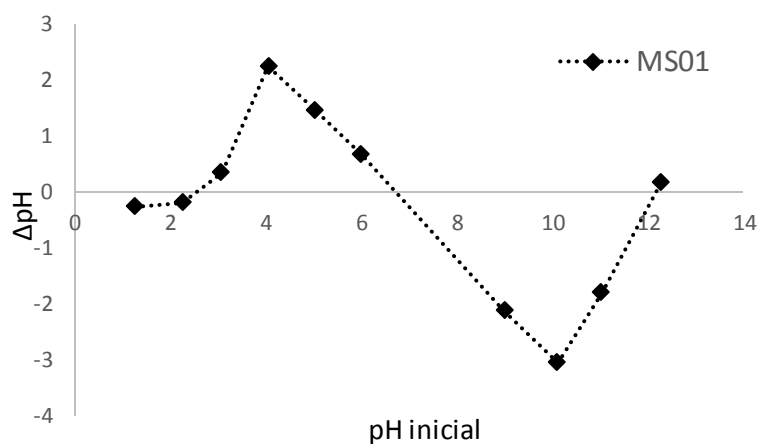


Figura 15: Ponto de Carga Zero do lodo de esgoto doméstico *in natura*.

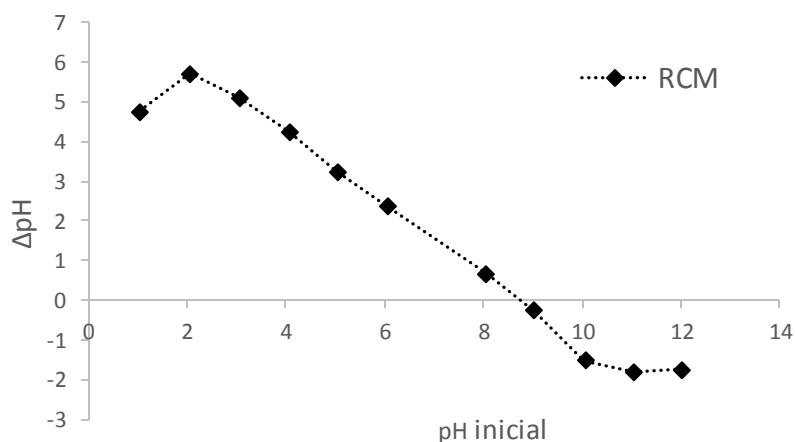


Figura 16: Ponto de Carga Zero do resíduo de concha de Molusco.

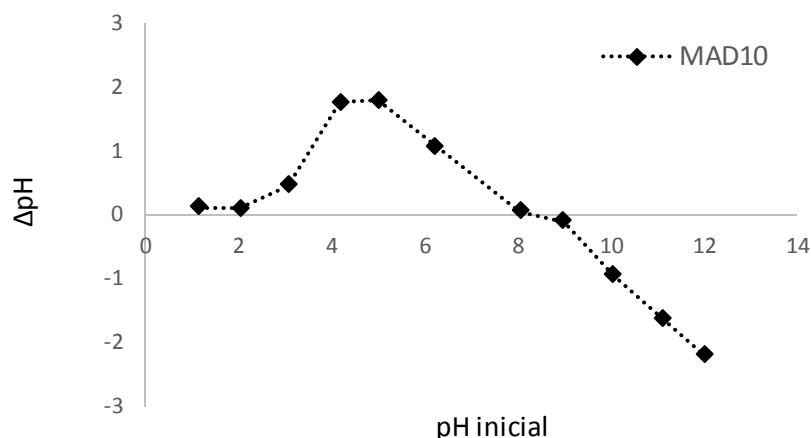


Figura 17: Ponto de Carga Zero do adsorvente (MAD10).

O ponto de carga zero funciona como parâmetro para determinar a adsorção de alguns grupos iônicos, espera-se que soluções com valores de pH abaixo do PCZ sejam favoráveis a adsorção de compostos aniônicos e soluções com valores de pH acima do PCZ são favoráveis a adsorção de cátions. Neste estudo o ponto de carga zero foi de 6,6 para o MS01 e 9,0 para o RCM. O ponto de carga zero medido para amostra MAD10 foi de 8,0 indicando que o material é favorável ao processo de adsorção de grupos aniônicos. O MAD10 é, portanto, um adsorvente ideal no processo de adsorção de fosfato.

5.2.5 Estudo do Efeito do potencial de Hidrogênio (pH)

O estudo do pH foi realizado em triplicata, na Figura 19 é possível comprovar que após 6 h de agitação a quantidade de fosfato adsorvida se manteve na mesma faixa de adsorção, exceto para o pH = 2, que teve valores negativos ($q_e = -3,44$) para as quantidades de fosfato removida pelo MAD10 indicando ressolubilização do fosfato do MAD10 para a solução durante o processo de adsorção. O comportamento desse estudo apresentou semelhança com os trabalhos desenvolvidos por Oliveira (2015) e Souza (2015).

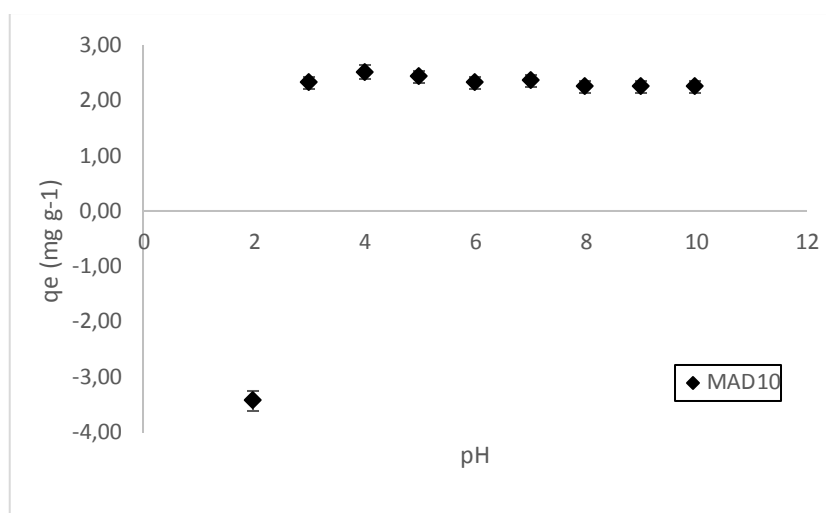


Figura 18: Estudo do pH do MAD10

Com os resultados apresentados acima optou-se por não realizar o ajuste do pH durante o estudo de adsorção do fosfato, uma vez que os resultados dos estudos realizados com os valores de pH entre 3 e 10 não apresentam diferenças muito significantes na quantidade de remoção do fosfato. Esse comportamento ocorre devido as propriedades do fosfato monobásico de sódio, um sal anfótero que possui afinidade com ácidos e bases.

5.2.6 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 14 descreve o espectro vibracional das amostras de adsorventes antes e depois do processo de adsorção, respectivamente codificados por MAD10 e MAD10-P. A análise foi realizada através da comparação desses dois materiais, e observou-se a presença e/ou ausência de bandas nos comprimentos de onda que variam entre 500 cm^{-1} e 3750 cm^{-1} . Os perfis das amostras de adsorvente antes e depois da adsorção do fosfato foram analisados e observou-se que eles apresentaram semelhanças entre si por apresentar bandas de absorção nas mesmas regiões de comprimentos de onda, o que indicam a presença dos mesmos grupos funcionais nas duas amostras, vale destacar que após a adsorção do fosfato a intensidade das bandas de adsorção sofrem variações na região de vibração de alongamento C-O e na região de deformação de OH e de COOH, indicando a interação do adsorvente com o adsorvato. A partir dos resultados obtidos com essa técnica pode-se inferir que a quimissorção prevalece.

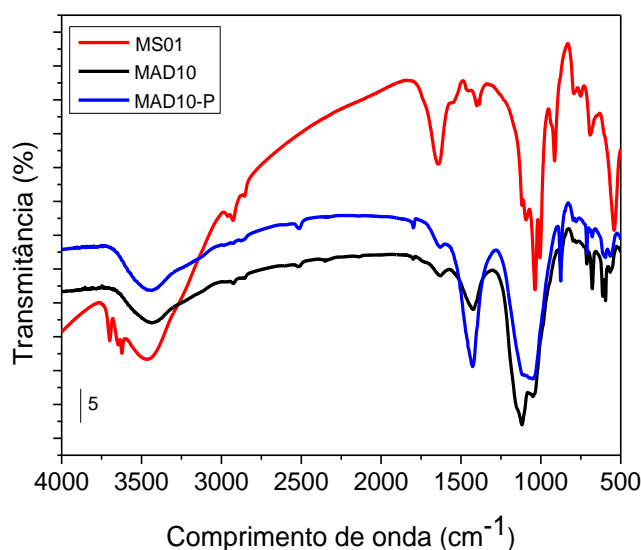


Figura 19: Resultados da espectroscopia na região infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Wang *et al.*, (2018) estudaram a adsorção do fósforo utilizando biocarvão de farinha de cálcio, caracterizaram o adsorvente antes e depois da adsorção por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), eles observaram que a presença do fosfato se torna nítida a partir do surgimento de uma banda com absorvância 1024 cm^{-1} , e o desaparecimento da banda do grupo hidroxila (OH) os autores concluíram que isso ocorre devido a interação entre o PO_4^{3-} e os grupos OH.

5.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO

5.3.1 Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado utilizando quatro massas diferentes do adsorvente MAD10 (0,10 g, 0,15 g, 0,25 g e 0,30 g) e soluções nas concentrações de 30 mgP L^{-1} ,

50 mgP L⁻¹ e 100 mgP L⁻¹. Os ensaios montados permaneceram sob agitação em tempos diferentes variando de 1 a 10 h. Para estimar o tempo de equilíbrio e descrever o processo de adsorção de fosfato no adsorvente MAD10 aplicou-se o método Southwell Plot aos resultados cinéticos. A Figura 20 ilustra o ensaio cinético realizado em batelada.



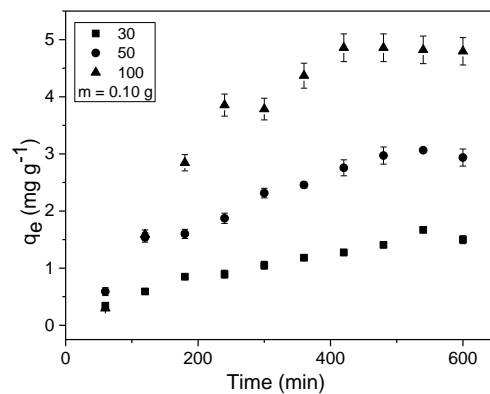
Figura 20: Ensaio do estudo cinético de adsorção contendo o adsorvente e soluções de fosfato.

Cada ensaio foi filtrado em membrana de acetato de celulose 0,45 μ m pelo sistema a vácuo. As concentrações foram determinadas utilizando o método do ácido ascórbico em espectrofotômetro UV-VIS de feixe duplo com especificação TU-1880, e comprimento de onda (λ) de 880 nm (Figura 21).

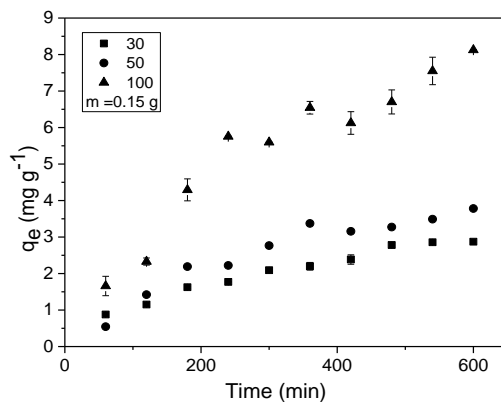


Figura 21: Análise da concentração final de fosfato pelo método do ácido ascórbico em espectrofotômetro UV-VIS.

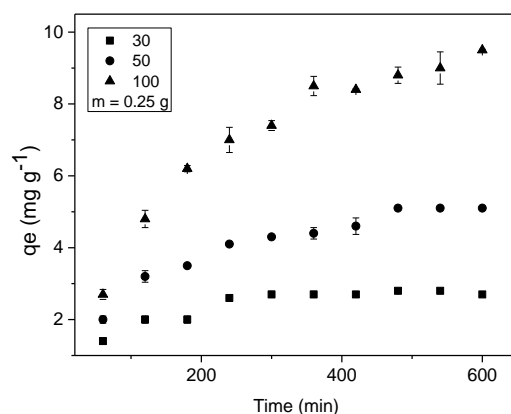
A avaliação do estudo cinético de adsorção foi realizada considerando-se as concentrações iniciais e finais das soluções de fosfato. Os resultados do estudo cinético sob as diferentes condições de concentração de fosfato e massa de adsorvente são apresentadas na Figura 22.



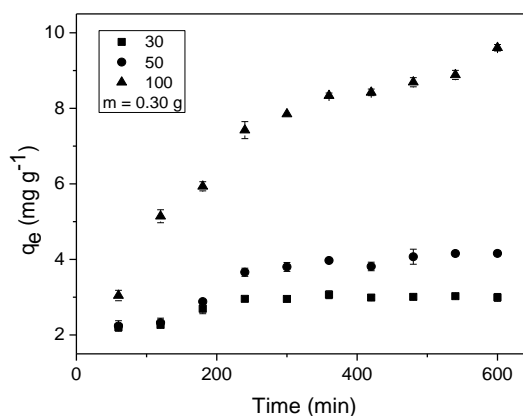
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 22: Efeito da concentração inicial de fosfato na cinética de adsorção. Condições do MAD10: 22 (a) 0,10 g L⁻¹, 22 (b) 0,15 g L⁻¹, 22 (c) 0,25 g L⁻¹, 22 (d) 0,30 g L⁻¹.

O aumento na taxa de adsorção com o aumento da concentração de íons de fosfato é previsto devido à maior quantidade de soluto no meio aquoso (MEZENNER, 2009). Esse comportamento foi comprovado no sistema usando o MAD10 como adsorvente na remoção de fosfato. No início do processo, a taxa de adsorção é alta e diminui gradualmente ao longo do tempo, essa ocorrência se dá devido a saturação dos sítios disponíveis. A partir desse estudo é possível destacar que o ponto de saturação foi atingido mais rapidamente nos ensaios realizados com dosagens maiores de adsorvente, isto é, os ensaios realizados 0,25 e 0,30 g de adsorvente apresentados respectivamente nas Figuras 22 (c) e 22 (d), e observou-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido em menor tempo do que os ensaios realizados com 0,10 e 0,15 g de adsorvente, Figuras 22 (a) e 22 (b). Para caracterizar o estudo cinético os dados foram ajustados aos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem

e Elovich. O coeficiente de determinação R^2 foi utilizado como parâmetro para definir o modelo cinético mais ajustável aos dados experimentais. Os gráficos são mostrados no anexo A e os resultados na Tabela 9.

Massa (g)	C ₀ (mg L ⁻¹)	30		50		100	
		q _e	erro	q _e	Erro	q _e	erro
0.1	120	2,15	-18,98	2,54	-149,92	x ^b	*
	180	3,26	22,77	11,14	118,98	x ^b	*
	240	2,07	-21,99	5,28	3,86	x ^b	*
	300	2,09	-21,36	5,67	11,47	7,50	10,94
	360	2,20	-17,15	5,33	4,69	8,07	19,39
	420	2,27	-14,74	5,49	7,93	9,09	34,54
	480	2,41	-9,46	5,64	10,81	8,28	22,62
	540	2,81	5,67	5,57	9,39	7,41	9,75
	600	2,66	0,00	5,09	0,00	6,75	0,00
0.15	120	1,67	-61,03	x ^b	*	3,91	-71,98
	180	2,82	-34,12	x ^b	*	20,85	49,41
	240	2,88	-32,81	x ^b	*	86,10	516,95
	300	3,31	-22,87	30,47	307,00	23,98	71,82
	360	3,39	-20,86	26,33	251,76	20,96	50,17
	420	3,54	-17,46	12,09	61,56	14,51	3,95
	480	4,01	-6,41	8,83	17,94	13,11	-6,07
	540	4,25	-0,80	7,75	3,51	13,42	-3,84
	600	4,29	0,00	7,49	0,00	13,96	0,00
0.25	120	3,44	11,98	8,13	30,05	28,17	123,74
	180	2,43	-20,91	5,48	-12,45	18,42	46,27
	240	3,24	5,51	6,01	-3,94	15,00	19,14
	300	3,50	14,02	5,98	-4,46	13,12	4,17
	360	3,43	11,74	5,57	-10,99	13,96	10,87
	420	3,35	9,09	5,71	-8,76	13,16	4,55
	480	3,29	7,12	6,07	-3,01	12,78	1,51
	540	3,20	,424	6,23	-0,39	12,54	-0,42
	600	3,07	0,00	6,25	0,00	12,59	0,00
0.30	120	2,33	-30,37	2,42	-50,11	16,53	30,71
	180	3,03	-9,55	3,37	-30,62	11,30	-10,66
	240	3,42	1,88	4,72	-2,70	13,37	5,74
	300	3,39	1,20	5,08	4,65	13,04	3,11
	360	3,44	2,50	5,20	7,07	12,80	1,25
	420	3,34	-0,47	4,88	0,48	12,17	-3,76
	480	3,28	-2,16	4,90	1,01	11,84	-6,38
	540	3,25	-3,10	4,92	1,38	11,62	-8,12
	600	3,20	-4,56	4,88	0,62	11,94	-5,56
	660	3,31	-1,36	5,00	3,04	12,39	-1,98
	720	3,40	1,34	5,08	4,65	12,54	-0,86
	780	3,45	2,98	5,01	3,27	12,55	-0,74
1440	3,35	0,00	4,85	0,00	12,64	0,00	

^b valor atípico

Tabela 9: Resultados do método SouthWell Plot aplicados para determinação do tempo de equilíbrio.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 10 foi realizada pelos valores de erros simples dentro de um limite de 10%, valor considerável como erro padrão para

o método (KO, 1987), partindo dessa premissa, variações de erro acima do valor considerado padrão foram observadas para menores dosagens de adsorvente, o sistema montado com 0,10 g do MAD10 é muito instável e mostra que o equilíbrio foi atingido depois de 540 minutos em contato com a solução de fosfato, para 0,15 g e 0,25 g de MAD10 a instabilidade diminui e o equilíbrio passou a ser atingido em 420 minutos, o melhor resultado apresentado foi para os experimentos realizados com 0,3 g do MAD10 em que o tempo de equilíbrio foi atingido em 240 minutos. Para confirmar essa tendência de estabilização foram realizadas observações de 24 h que confirmaram a tendência de estabilização prevista pelo método SouthWell Plot. A avaliação dos dados cinéticos a partir desse método se mostra muito promissora para determinar o tempo de equilíbrio com maior precisão do que as avaliações por meio de observações dos platôs dos gráficos de q_e vs t .

Para confirmar a validação deste método, sugere-se a realização de testes em adsorventes com uma estrutura mais uniforme para avaliar possíveis interferência na dosagem do adsorvente

5.3.2 Isotermas de Adsorção

A Isoterma de Adsorção foi construída com o tempo de 240 minutos, determinado pelo método Southwell Plot. Os ensaios foram realizados utilizando-se 0,3 g do adsorvente e soluções de fosfato com concentrações que variaram de 30 mg L⁻¹ a 660 mg L⁻¹.

A isoterma construída possui um perfil caracteriza um processo de adsorção favorável, sendo possível notar uma tendência crescente nas concentrações iniciais até atingir a saturação da monocamada indicada nas concentrações maiores. Os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos usuais de Langmuir e Freundlich (Figura 23).

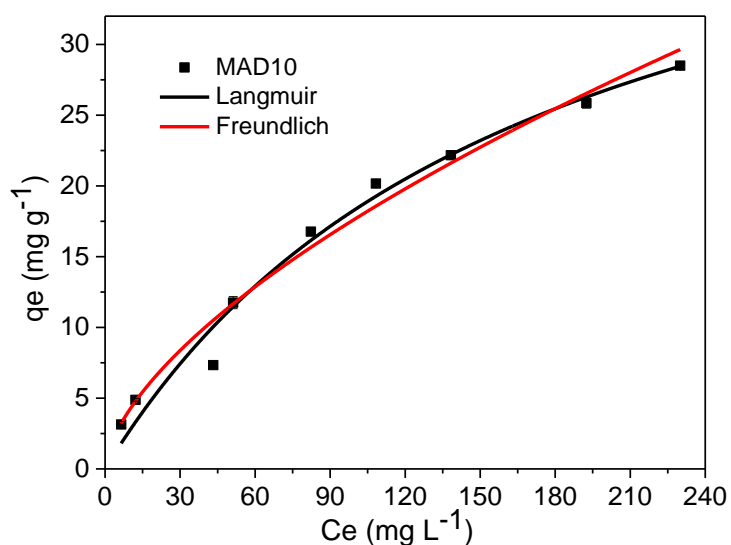


Figura 23: Ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich. Condições do ensaio: 0,30 g de MAD10 e tempo de 240 minutos.

Para determinar o melhor ajuste, os parâmetros dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram avaliados (Tabela 11).

Isoterma	Parametros	MAD10
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	49,45
	K_L (L mg^{-1})	0,006
	R^2	0,9783
Freundlich	K_F (mg g^{-1}) (L g^{-1}) ⁿ	1,013
	n	1,61
	R^2	0,9916

Tabela 10: Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich do estudo de adsorção do fosfato no MAD10.

O coeficiente de determinação R^2 foi utilizado para determinar qual modelo apresenta melhor ajuste aos dados de equilíbrio, portanto, os resultados mostram que os dois modelos se ajustam de maneira satisfatória por apresentar valores de $R^2 > 0,95$. No entanto, é possível compreender que o modelo de Freundlich se ajustam melhor ($R^2 = 0,9916$) quando comparados ao modelo de Langmuir. Esse comportamento sugere que a quimissorção é predominante na superfície do adsorvente (MAD10). O valor de $n > 1$ reforça essa tendência ($n=1,61$), a quantidade máxima de adsorção determinada

pela equação de Langmuir foi de 49.45 mg g^{-1} . A capacidade máxima de adsorção foi comparada a outros estudos (Tabela 12).

Materials	Dose do adsorvente (g L ⁻¹)	C0 (mg P L ⁻¹)	Tempo (h)	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	pH	Referências
Lodo de Esgoto + concha de molusco (MAD10)	10	30 - 660	4	49,45	7,5	Presente estudo
Resíduo de café moído + cálcio	2.0	12.4–1984	12	56	7	Shin <i>et al.</i> , 2020
Zircônio + cálcio montmorillonita	5.0	1-50	24	20	8,5	Zou <i>et al.</i> , 2020
Biocarvão - CaO casca de arroz + casca de ovo	2.0	0-200	24	231	7	Liu <i>et al.</i> , 2019)
Palha de trigo +quitosana + Amônio quaternário + Lantânio	0.5	25-300	24	94,64	5	Huang <i>et al.</i> , 2019
Casca de ovo de pata	1,1	4	4	3,32	n.i	Yirong <i>et al.</i> , 2019
Lodo de esgoto + CaCO ₃	2	200-1000	0,16	116,82	n.i	Kong <i>et al.</i> , 2018
Casca de ovo calcinada	0.44	1-250	24	19,23	7	Panagiotou, <i>et. al.</i> , 2018
Lodo de esgoto + concha de molusco (ADS0.5)	5.0	5-50	6	21,4	8,0	Souza <i>et.al.</i> , 2018
Biochar de farinha de cálcio	1.0	100 - 600	2	314,22	12,5	Wang <i>et. al.</i> ,2018
nanocompósitos de paligorsquite + hidróxido de alumínio (Al-PG)	20	5-1000	24	15,63	5	Pan <i>et. al.</i> , 2017

n.i: não informado pelo autor.

Tabela 11: Comparação entre o adsorvente MAD10 com outros materiais da literatura durante a remoção de fosfato em soluções aquosas.

Apesar das diferentes condições experimentais, é possível observar que a capacidade de adsorção de MAD10 em 4 h é maior do que outros estudos realizados no mesmo tempo de equilíbrio ou até mesmo em tempos de equilíbrio mais longos,

como é o caso do estudo realizado por Zou *et al.* (2020) que utilizaram materiais nobres na produção do adsorvente. As observações foram de 24 h, atingindo uma capacidade máxima de adsorção de 20 mg g^{-1} , consideravelmente baixa quando comparada ao estudo realizado neste trabalho. Em contrapartida Liu *et al.* (2019) utilizou resíduos como a casca de arroz e a casca de ovo para determinar em 24 h a capacidade máxima de adsorção equivalente a 231 mg g^{-1} .

A partir da análise do estudo cinético de adsorção Yirong *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2018) fizeram observações relativamente curtas, 4 h e 2 h. Wang e seus colaboradores obtiveram uma capacidade de adsorção muito elevada uma vez que o seu adsorvente é constituído de cálcio.

6 CONCLUSÃO

O adsorvente preparado a partir da sinterização do lodo de esgoto doméstico com resíduo de concha de molusco se mostrou eficiente na adsorção de fosfato em solução aquosa ao apresentar alta capacidade de remoção. A análise termogravimétrica (TG) contribuiu para definir a temperatura de calcinação do material, de modo a garantir a presença do óxido de cálcio. A análise elementar (EDX) mostrou que resíduo de concha de molusco é constituído de cálcio, confirmando que a adição do RCM ao MS01 contribui para aumentar o percentual a quantidade de óxido de cálcio no MAD10.

A cinética de adsorção mostrou que os dados se ajustam aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e Elovich, sugerindo que a quimissorção foi o mecanismo de adsorção dominante.

O método Southwell Plot foi aplicado aos dados cinéticos e trouxe resultados significativos para o desenvolvimento das isotermas, o tempo de equilíbrio de adsorção, correspondente a 240 minutos. Variando-se apenas a concentração inicial das soluções de fosfato (30 a 660 mgP L⁻¹), as isotermas foram construídas e ajustadas aos modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir, os dados de equilíbrio se ajustaram bem aos dois modelos isotérmicos confirmando o mecanismo de adsorção química do fosfato na superfície do MAD10. De acordo com o modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi de 49,45 mg g⁻¹ em 4 h.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Alterar as condições de síntese do material tornando-o mais homogêneo
- Análise de MEV após adsorção para justificar o mecanismo de adsorção e mudança de área superficial
- Análise do processo de lixiviação do fosfato nos adsorventes estudados visando a reutilização do adsorvente e a recuperação do fosfato
- Avaliar a porosidade através da análise da adsorção e dessorção de nitrogênio (ASAP) para compreensão das propriedades texturais

8 REFERÊNCIAS

ANDREOLI, C. V. Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: Rima, ABES, 282p. 2001.

APHA-AWWA-WEF, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, nineteenth ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

ARRUDA, M.L.; Pires, M.H. Filosofando. São Paulo: Editora Moderna, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT; NBR 9648 (1986) Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário - procedimento. Rio de Janeiro.

ATIKINS, P,W.; PAULA, J. de. Físico-Química. 8. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2008, v.2, 427 p.

BAHIA, Plano Municipal de Saneamento básico do município de Feira de Santana (PMSB-FS) Salvador, 2018.

BERTOL, Omar João. Contaminação da água de escoamento superficial e da água percolada pelo efeito de adubação mineral e adubação orgânica em sistema de semeadura direta. 2005. 208 f. Universidade Federal do Paraná, 2005.

BEECKMANS, J. M., & NG, P. C. Pyrolyzed sewage sludge: its production and possible utility. *Environmental Science & Technology*, v.5, n.1, p. 69–71, 1971.

BLUM, H. B., & RASMUSSEN, K. J. R. Elastic buckling of columns with a discrete elastic torsional restraint. *Thin-Walled Structures*, v.129, p. 502–511, 2018.

BULUUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A.; TÜRKMENLER, H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal* v. 143, n. 1–3, p. 32–42, 2008.

CAMARGO, Vanessa leonel da costa ; isabella clerici de maria ; otávio antonio de. Solos e nutrição de plantas. V. 69, p. 123, 2010.

CABAN, T. R; Olivencia, V. A. C.; Nole, a. L.; IR. Frizarry, M. D; Velazquez, Camilde. M. N. Removal of Copper from Water by Adsorption with Calcium-Alginate/Spent-Coffee-Grounds Composite Beads. *Materials* 12 (3), 2019.

CHEN, K.; ZHAO, K.; ZHANG, H.; SUN, Q.; WU, Z.; ZHOU, Y.; ZHONG, Y.; KE, F. Phosphorus removal from aqueous solutions using a synthesized adsorbent prepared from mineralized refuse and sewage sludge. *Environmental Technology*, v. 34, n. 11, p.1489-1496, 2013.

CHECA, A; RODRÍGUEZ-NAVARRO A.; J. ESTEBAN-DELGADO F.; The nature and formation of calcitic columnar prismatic shell layers in pteromorphian bivalves, *Biomaterials*. v. 26, p.6404-6414, 2005.

CHITTOO B. S. Clint S. Adsorption of Phosphorus Using Water Treatment Sludge. *Journal of Applied Sciences*, 14: 3455-3463, 2014

CLARK, T.; STEPHENSON, T.; PEARCE, P. A. Phosphorus removal by chemical

precipitation in a biological aerated filter. *Water Research*, v. 31, n. 10, p. 2557-2563, 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2006). Resolução nº 375/06. Define os critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.

CORREIA, J. E. Caracterização físico-química e microbiológica do lodo gerado na Estação de Tratamento de Esgoto Contorno. Feira de Santana, BA. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2009.

CONESA, J.A.; MARCILLAA, A.; MORALA, R.; MORENO-CASELLESB, J.; PEREZ-ESPINOSAB, A. Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges. *Thermochimica Acta*, v. 313, n. 30, p. 63-73, 1998.

COSTA, Eulina Maria Farias *et al.* Modelagem em um Processo de Adsorção da Lactose. *Anais 2016: 18a Semana de Pesquisa da Universidade Tiradentes* p. 1–4, 2016.

CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 2. ed. New York: Cambridge University, 1997.

DIZBAY-ONAT, M., VAIDYA, U.K. and LUNGU, C.T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. *Industrial Crops and Products*, 95, 583–590. 2017.

Donnell, L.H., A new theory for the buckling of thin cylinders under axial compression and bending, *Transactions of the ASME*, 56(11), 795-806, 1934

Donnell, L.H., *On the application of Southwell's method for the analysis of buckling tests*, McGraw-Hill, New York, 1938

ELLIOTT, H. A., O'Connor, G. A., Lu, P., & Brinton, S. Influence of Water Treatment Residuals on Phosphorus Solubility and Leaching. *Journal of Environment Quality*, 31, 1362, 2002.

BERNAT-MASO, E., GIL, L., & ROCA, P. Analytical method for the assessment of unreinforced brick masonry walls subjected to eccentric compressive loads. *Construction and Building Materials*, v.73, p.180–186, 2014.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L. da; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; MARTIN NETO, L. Monitoramento químico e físico do processo de compostagem de diferentes resíduos orgânicos. *Circular técnica* (29). São Carlos, SP: EMBRAPA, 2005.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H.. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. v. 156, p. 2-10, 2010.

FOLGUERAS, M.B., DIAZ, R.M., XIBERTA, J., PRIETO, I. Volatilisation of trace elements for coal–sewage sludge blends during their combustion. *Fuel*, v.82, p.1939–1948, 2003.

FONT, R.; FULLANA, A.; CONESA, J.A.; LLAVADOR, F. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v. 58–59, p. 927- 941, 2001.

GAUTAM, S. B.; ALAM, S.; KAMSONLIAN, S. Adsorption of As (III) on iron coated quartz sand: influence of temperature on the equilibrium isotherm, thermodynamics and isosteric heat of adsorption analysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 14, n. 1, p. 289-298, 2016.

GÓMEZ-RICO, M. F.; FONT, R.; FULLANA, A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 74, n. 1-2, p. 421-428, 2005.

GOSCIANSKA, J.; KONIARZ, M.P.; FRANKOWSKI, M.; FRANUS, M.; PANEK, R.; FRANUS, W. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *Journal of colloid and interface Science*, v. 513, p. 72-81, 2018.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p.1226-1232, 2006.

HUANG, Y., Lee, X.; Grattieri, M.; Yuan, M.; Cai, R.; Florika C.; Minter, M.S.D. Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 380, 122375, 2019.

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.

JORDÁN, M.M.; ALMENDRO-CANDEL, M.B.; ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, v. 30, n. 3-4, p. 219-224, 2005.

JUNG, T.U. Jeong, K.W. Kang, H.J. Ahn K.H. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution *Bioresource Technology*, 211 p. 108-116, 2016.

JUNIO, G.R.Z.; SAMPAIO, R.A.; NASCIMENTO, A.L.; SANTOS, G.B.; SANTOS, L.D.T.; FERNANDES, L.A. Produtividade de milho adubado com composto de lodo de esgoto e fosfato natural de Gafsa. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 17, n. 7, p. 706-712, 2013

KHAN, Shams Tabrez; MALIK, Abdul. Engineered nanomaterials for water decontamination and purification: From lab to products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 363, n. September 2018, p. 295–308, 2019..

KO, W. L., Accuracies of Southwell and Forcel/Stiffness Methods in the Prediction of Buckling Strength of Hypersonic Aircraft Wing Tubular Panels, Ames Research Center, Dryden Flight Research Facility, Edwards, California. *NASA Technical Memorandum*, p. 28, 88295 1987.

KONG, L., Meina Han , Kaimin Shih, Minhua Su, Zenghui Diao , Jianyou Long, Diyun Chen, Li'an Hou, Yan Peng, Nano-rod Ca-decorated sludge derived carbon for removal of phosphorus. *Environmental Pollution*, v.233, p.698-705, 2018.

KOGA, Y.; OONUKE, H.; AMARI, T.; ENDO, Y.; KAKURATA, K.; OSE, K. Biomass Solid Fuel. Production from Sewage Sludge with Pyrolysis and Co-firing in Coal Power Plant. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, v. 44, n. 2, 2007

KRISHNA, K.C.; MOHAMED, R.N.; DIPOK C. S.; TROY, J. Phosphorous removal from aqueous solution can be enhanced through the calcination of lime sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 200, p. 359-365, 2017.

KWON, H. et al. Recycling waste shell for eutrophication control. *Resources, Conservation and Recycling*. v. 41, p. 75-82, 2003.

LARGITTEA, L. PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chem. Eng. Res. Des.* 109 (2016) 495–504.

LI, R. et al. Science of the Total Environment Recovery of phosphate and dissolved organic matter from aqueous solution using a novel CaO-MgO hybrid carbon composite and its feasib. *Science of the Total Environment*, v. 642, p. 526–536, 2018

LI, R., WANG, J. J., ZHOU, B., AWASTHI, M. K., ALI, A., ZHANG, Z., MAHAR, A.. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of The Total Environment*, v. 559, p.121–129. 2016.

LIN, J., JIANG, B., & ZHAN, Y. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modility in phosphorus recycling ified bentonite. *Journal of Environmental Management*, v. 217, p.183–195, 2018.

LISK, D. J. Compressive strength of cement containing ash from municipal refuse or sewage sludge incinerators. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.42, n.4, p. 540–543, 1989

LIU, X. SHEN, F.; QI, X. Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw. *Science of The Total Environment*. v.666 p. 694-702. 2019.

LU H. Q., Pan Lv, B. C. ZHANG Q. J. ZHANG W. M. ZHANG Q. X., Review: Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. Sci. A*. v.10 5, p. 716-724, 2009.

MAGDZIARZ, A.; WERLE, S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Management*, v. 34, n. 1, p. 174–179, 2014.

MANEERUNG, Thawatchai et al. Bioresource Technology Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption : Kinetics , isotherms and thermodynamic studies. *bioresource Technology*, v. 200, p. 350–359, 2016.

MASO, B Ernest; GIL, L; ROCA, P. Analytical method for the assessment of unreinforced brick masonry walls subjected to eccentric compressive loads. *Construction and Building Materials*, v.73, p.180–186, 2014.

MEZENNER N.Y. BENSMALI A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal* 2009; 147:87–96.

MENENDEZ, J. A.;INGUANZO,M.; PIS, J.J. Microwave-induced pyrolysis of sewage

sludge. *Water Research*, v. 36, n.13, p. 3261-3264, 2002.

MARTIN, M.J., ARTOLA, A., BALAGUER, M.D., RIGOLA, M. Towards waste minimisation in WWTP: activated carbon from biological sludge and its application in liquid phase adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77 n.7, p. 825–833, 2002.

METCALF; EDDY. *Wastewater engineering—treatment, disposal and reuse*. 3. ed. Nova lorque, EUA: McGraw Hill, 1991, cap 12.

MO, J. et al. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 227, n. August, p. 395–405, 2018.

OLIVEIRA, JOSINORMA SILVA. *Remoção do fosfato usando adsorvente preparado a partir do lodo de esgoto em diferentes estágios de estabilização*. Feira de Santana, BA: 2015. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2015

PĂCURARIU C.; MIHOC G.; POPAA.; MUNTEAN S. G.; IANOS R. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 222, p. 218–227, 2013.

PAN, M.; LIN, X.; XIE, J.; HUANG, X. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites. *RSC Advances*, v.7(8) p.4492–4500, 2017.

PANAGIOTOU, E., KOUTSOKERAS, N.K.L.; KOUIS, P.; NIKOLAOU, P.; CONSTANTINIDES, G.; VYRIDES, I. Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. *Journal of Cleaner Production*, v. 178, p.419–428, 2018

PAVIA, D. L. et al. *Introdução à espectroscopia* 4. 2010.

PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. *Tratamento de esgotos sanitários por processos anaeróbio e disposição controlada no solo*. 2ª reimpressão. Rio de Janeiro. p.6-17. 2009.

PREFEITURA MUNICIPAL DE FEIRA DE SANTANA. Produto 11 - Relatório do Estudos de Cenários e Prognósticos Municipal de Saneamento Básico de Feira de Santana - Ba. Juiz de Fora: PMSB, p.316, 2018.

REIS, Glaydson Simões. *Produção e avaliação de carvões ativados obtidos em diferentes fases de estabilização do lodo de esgoto*. Feira de Santana, BA: Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Feira de Santana, 2012.

REIS, Glaydson Simões Dos et al. Enriquecimento De Carbono Em Carvões Obtidos a Partir Do Lodo De Esgoto. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, v. 1, n. 2, p. 202, 2013.

RIBEIRO, G.; A.; C.; Silva, D.; S.; A.; Santos, C.; C.; Vieira, A.; P.; Bezerra, C.; W.; B.; B.; Tanaka, A.; A.; Santana, S.; A.; A. Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. *Polímeros*, v. 27, p.16. 2017.

RINAUDO M. Chitin and chitosan: Properties and application. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 603-632, 2006.

ROY, Eric D *et al.* The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. *nature plants*, 2016.

RUTHVEN. Principles of adsorption and adsorption process. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984

SILVA, M. O. S. A. Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos. São Paulo: CETESB, p. 225 1977.

SAMOLADA, M.C., ZABANIOTOU, A.A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste Manag.* v.34, p. 411–420, 2014

SANT'ANNA, F. S. P. *et al.* Projeto Valorização dos Resíduos da Maricultura.: Soluções Tecnológicas Para o Aproveitamento de Conchas de Ostras. Laboratório de Gestão Ambiental na Indústria. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis SC, 2007.

SHIH, K.; KONG L.; LONG, J.; SU, M.; DIAO, Z., CHANG, X., SHIH, K. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies. *Chemosphere*, v.195 p.666–672, 2018.

SMITH, K.M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, v. 43, n. 10, p. 2569-2594, 2009.

SOUZA, Tamille A; MASCARENHAS, Artur J S. Combining Sewage Sludge and Clam Shell Waste to Prepare Adsorbents for Efficient Phosphorous Removal. *Water Air Soil Pollut*, p. 1–13, 2018.

SCHOUMANS, O. *et al.* Mitigation options to reduce phosphorus losses from the agricultural sector and improve surface water quality: A review. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 468-469, p.1255-1266, 2014.

SHIN H, TIWARI, D.; KIM, D. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste. *Journal of Water Process Engineering*, v.37, p.101484 2020.

TANZIFI, M.; NEZHAD, M.; KARIMIPOUR, K. Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Polypyrrole/Titanium dioxide Nanocomposite: *J. Water Environ. Nanotechnol.* v. 2(4).p. 265-277, 2017.

TAMANINI, C.R.; MOTTA, A.C.V.; ANDREOLI, C.V.; DOETZER, B.H. Land reclamation recovery with the sewage sludge use. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 51, n. 4, p. 643-655, 2008.

VON SPERLING, M. Comparison of simple, small, full-scale sewage treatment systems in Brazil: UASB–maturation ponds–coarse filter; UASB–horizontal subsurface-flow wetland; vertical-flow wetland (first stage of French system). *Water Science and Technology*, v. 71 n.3, p. 329–337 2015.

XU, Yu; NUSSINOV, Ruth. Structural and Functional Consequences of Phosphate – Arsenate Substitutions in Selected Nucleotides: DNA, RNA, and ATP. *the journal of*

physical chemistry, v. 116, p. 4801–4811, 2012.

WANG, J., Tong, X., & Wang, S. Zirconium-Modified Activated Sludge as a Low-Cost Adsorbent for Phosphate Removal in Aqueous Solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(2), 2018.

WANG, Shengdan et al. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies. *Chemosphere*, v. 195, p. 666–672, 2018.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. *Environmental science*, v. 29, p. 455-492, 1986

WESTHEIMER, F. Why nature chose phosphates. *Science*, v. 235, p. 1173–1178, 1987.

YIRONG C., Leo-Paul Vaurs, Wasted salted duck eggshells as an alternative adsorbent for phosphorus removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.7 n.6, 2019.

YOUSEF R. I., EL-ESWED B., AL-MUHTASEB A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1143– 1149, 2011.

YURI, Tatiana et al. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de lodo biológico de indústrias têxtil e de papel. Universidade Federal de Viçosa, 2017.

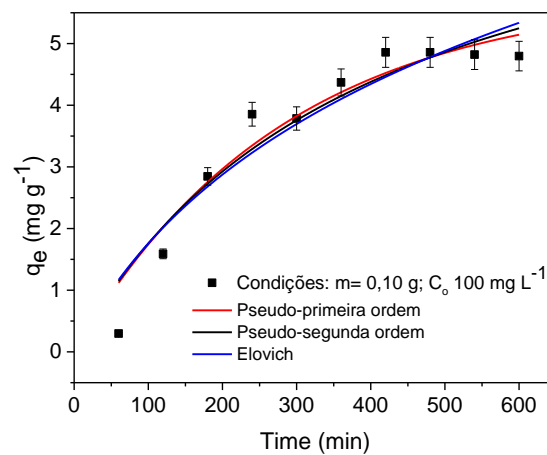
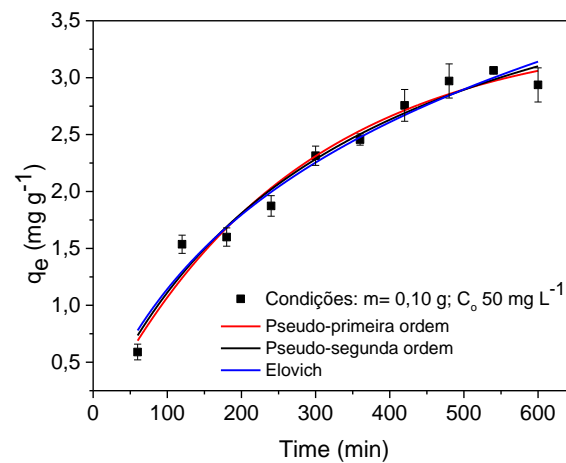
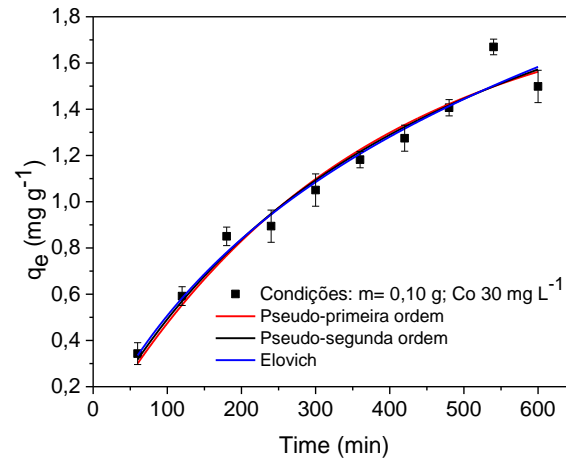
ZHAI, Y.B., WEI, X.X., ZENG, G.M. Effect of pyrolysis temperature and hold time on the characteristic parameters of adsorbent derived from sewage sludge. *Journal of Environmental Sciences-China*. V. 16 n.4, p. 683–686.

ZOU, J.; DAI, Y.; WANG, X.; REN, Z.; TIAN, C.; PAN, K.; LI, S.; ABOUOBEIDAH, M.; FU, H. Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity. *Bioresourcetchnology*, v. 142, p.209-216, 2013.

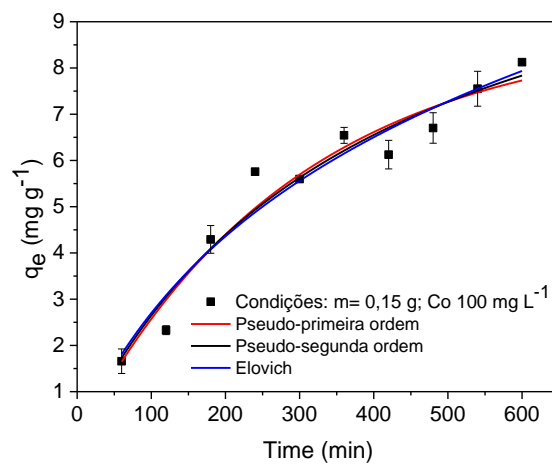
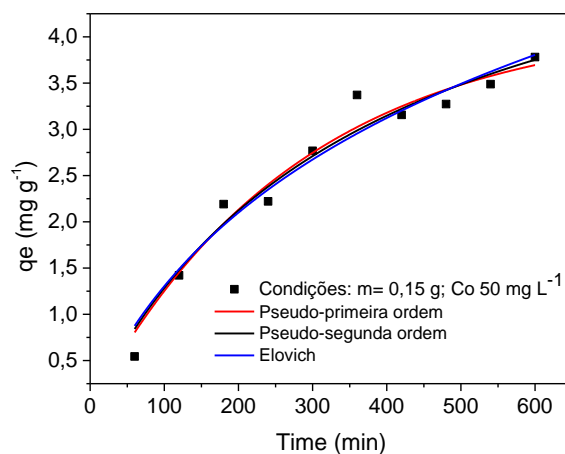
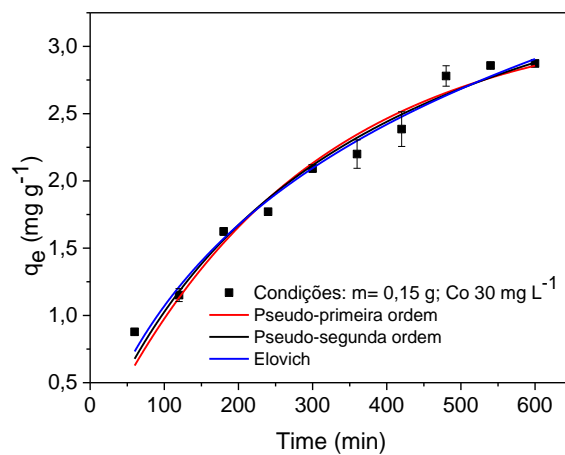
ZOU, Y.; ZHANG, R.; WANG, L.; XUE, K.; CHEN, J. Strong adsorption of phosphate from aqueous solution by zirconium-loaded Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, v.192, 2020.

ANEXO A

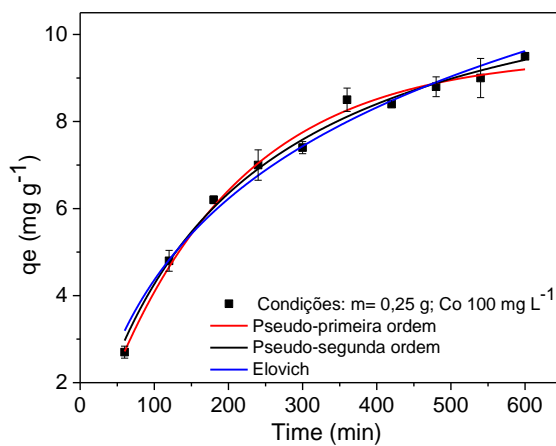
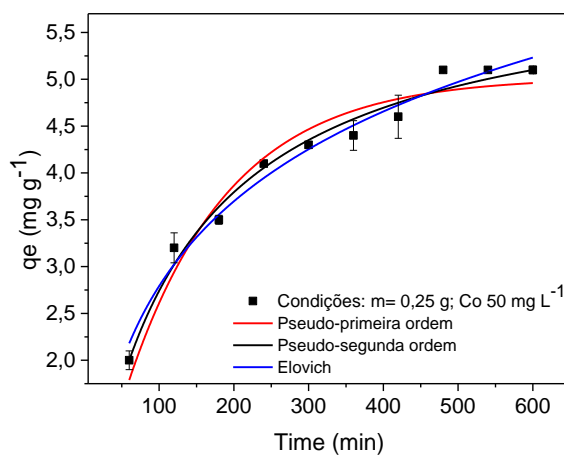
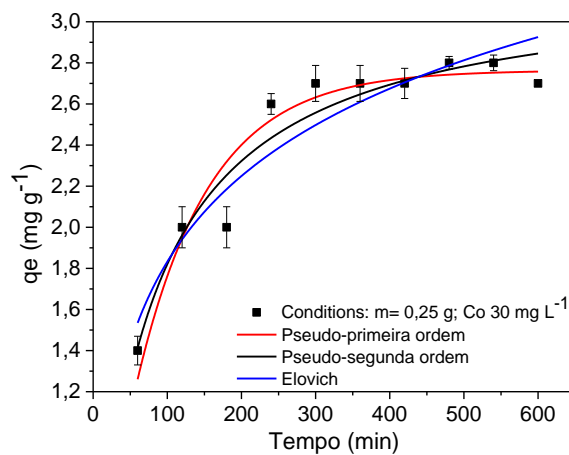
Gráficos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e Elovich da adsorção do fosfato no MAD10, com doses 0,10 g de adsorvente e concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ e 100 mgP L⁻¹.



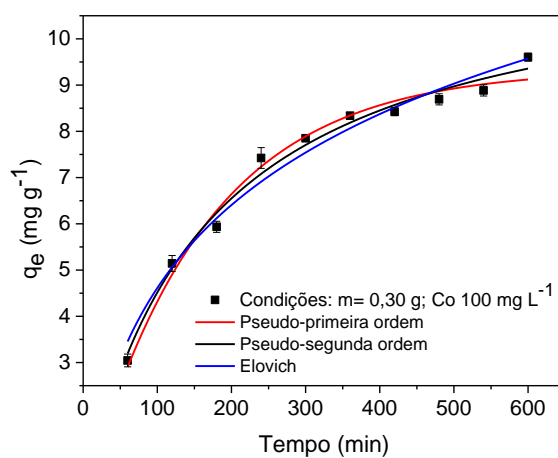
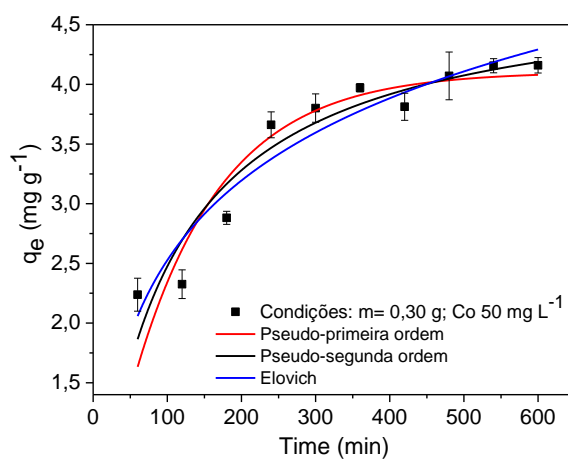
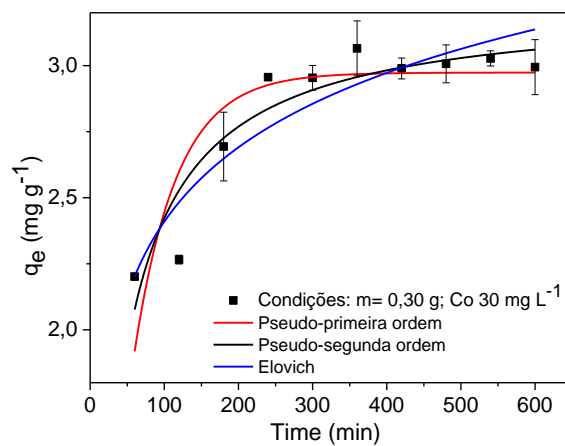
Gráficos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e Elovich da adsorção do fosfato no MAD10, com doses 0,15 g de adsorvente e concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ e 100 mg P L⁻¹.



Gráficos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e Elovich da adsorção do fosfato no MAD10, com doses 0,25 g de adsorvente e concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ e 100 mg P L⁻¹.

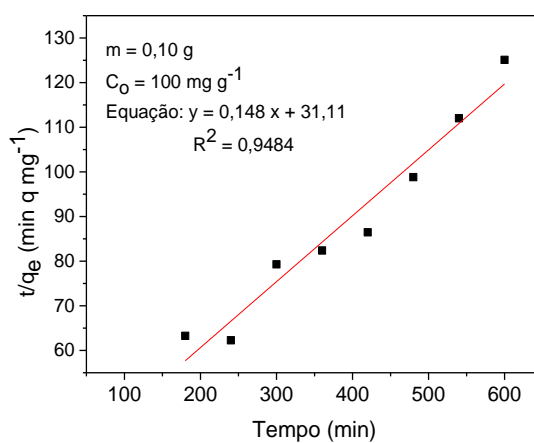
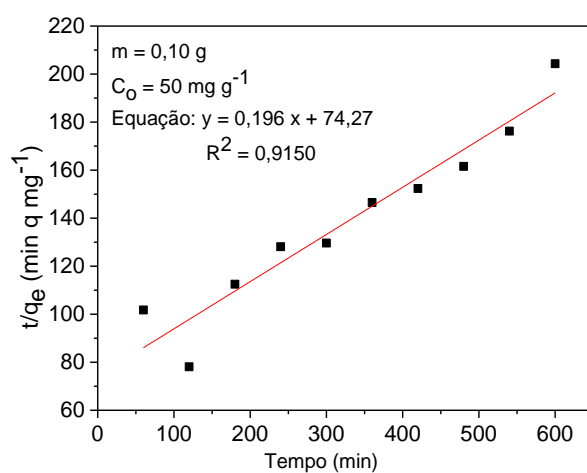
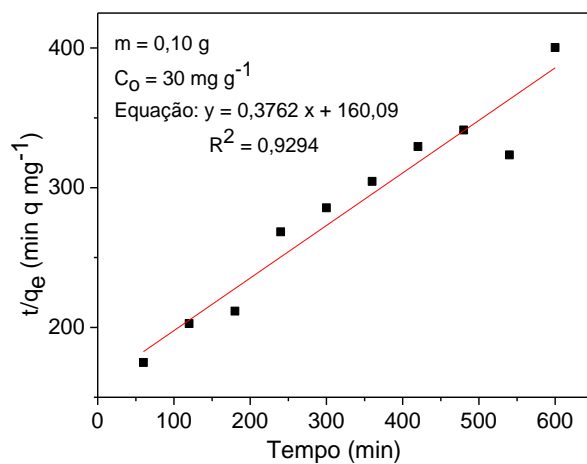


Gráficos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e Elovich da adsorção do fosfato no MAD10, com doses 0,30 g de adsorvente e concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ e 100 mg P L⁻¹.

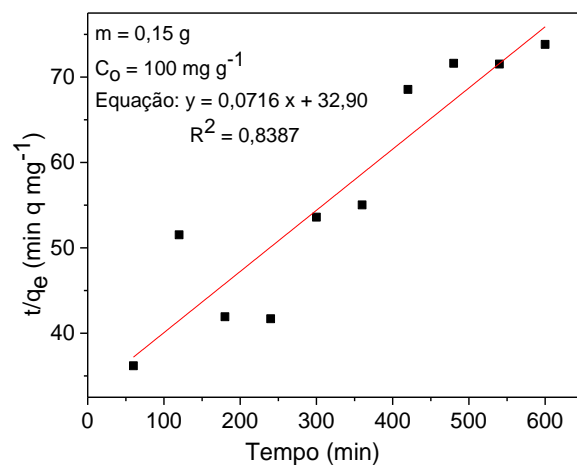
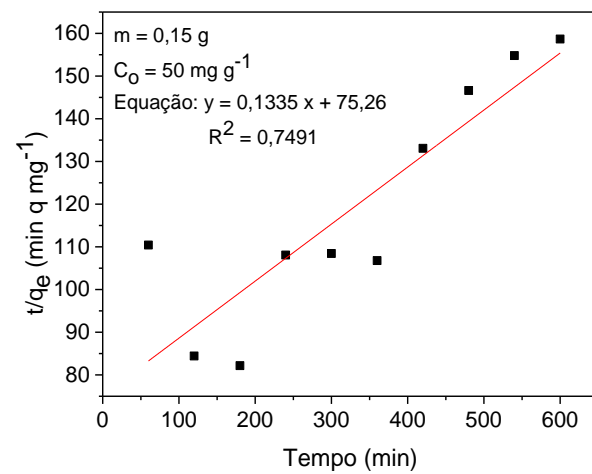
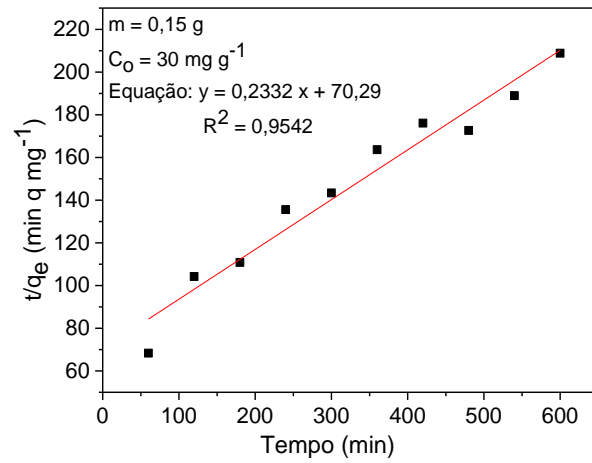


ANEXO B

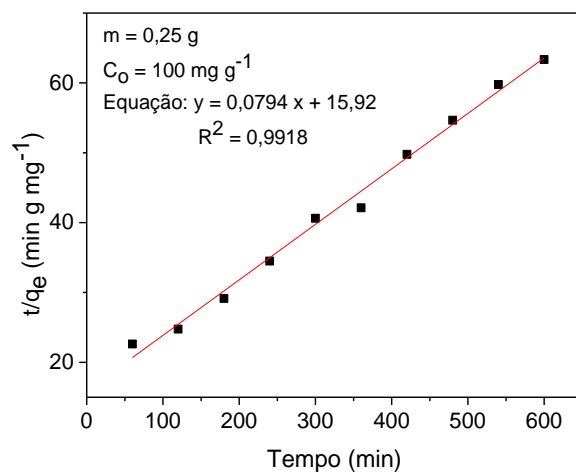
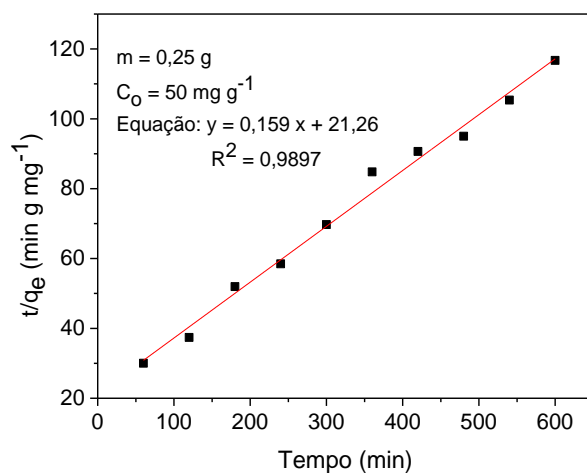
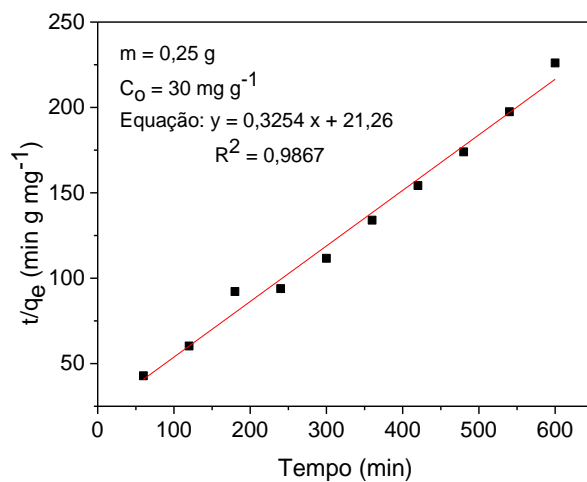
Gráficos do método SouthWell Plot aplicado a adsorção de fosfato no MAD10, a dose do adsorvente foi de 0,10 g, nas concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ a 100 mg P L⁻¹.



Gráficos do método SouthWell Plot aplicado a adsorção de fosfato no MAD10, a dose do adsorvente foi de 0,15 g, nas concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ e 100 mg P L⁻¹.



Gráficos do método SouthWell Plot aplicado a adsorção de fosfato no MAD10, a dose do adsorvente foi de 0,25 g, nas concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ e 100 mgP L⁻¹.



Gráficos do método SouthWell Plot aplicado a adsorção de fosfato no MAD10, a dose do adsorvente foi de 0,30 g, nas concentrações iniciais de 30 mgP L⁻¹, 50 mgP L⁻¹ e 100 mg P L⁻¹.

