

## Avaliação de cerâmica vermelha, com e sem pré-ativação química e termoquímica, como adsorvente de fósforo em solução aquosa

### Evaluation of red clay, with and without chemical and thermochemical pre-activation, as adsorbent of phosphorus in aqueous solution

Lucas Lacerda Cabral  
[lucascabral@alunos.utfpr.edu.br](mailto:lucascabral@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Karina Querne de Carvalho Passig  
[kaquerne@utfpr.edu.br](mailto:kaquerne@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Mateus Xavier de Lima  
[mateusxavier.lima@gmail.com](mailto:mateusxavier.lima@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

#### RESUMO

O fósforo é um nutriente que pode prejudicar o ambiente aquático quando em altas concentrações. A adsorção deste contaminante foi avaliada em amostras de tijolo, sem e com pré-ativação química (cal dolomítica) e termoquímica (calcinação prévia). Análises de DRX, MEV, EED-X, granulometria, porosimetria por intrusão de mercúrio, picnometria de hélio, termogravimetria, método de Blaine e de Chapelle foram realizadas para caracterização físico-química e textural das amostras. Estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção foram conduzidos para cada adsorvente. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ( $R^2$  0,994) e pseudo-segunda ordem ( $R^2$  0,995) se ajustaram aos dados experimentais dos adsorventes com melhor ajuste para pré-ativação termoquímica do tijolo. A maior capacidade de adsorção obtida foi para o tijolo sem pré-ativação ( $2,27 \text{ mgP g}^{-1}\text{tijolo}$ ) segundo modelo de Langmuir. Porcentagens de remoção de fósforo de 53%, 85% e 76% foram obtidas para as amostras sem e com ativação química e termoquímica, respectivamente. Pôde-se concluir que o tijolo é uma ótima alternativa para remoção de fósforo de sistemas aquosos, podendo ser empregado futuramente como complemento no tratamento de águas residuárias.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cerâmica vermelha. Cinética. Isotherma.

#### ABSTRACT

Phosphorus is a nutrient that can harm the aquatic environment when in high concentrations. The adsorption of this contaminant was evaluated in red clay samples, with and without chemical pre-activation (dolomitic lime) and thermochemical (previous calcination). XRD, SEM, EDS, granulometry, mercury intrusion porosimetry, helium pycnometry, thermogravimetry, Blaine and Chapelle method were performed for the physical-chemical and textural characterization of the samples. Kinetic and equilibrium adsorption studies were conducted for each adsorbent. The kinetic models of pseudo-first ( $R^2$  0.994) and pseudo-second order ( $R^2$  0.995) were fitted to the experimental data of the adsorbents with better adjustment for the thermochemical pre-activation of the brick. The highest adsorption capacity was obtained for the red clay ( $2.27 \text{ mgP g}^{-1}\text{brick}$ ) according to the Langmuir model. Phosphorus removal percentages of 53%, 85% and 76% were obtained for the samples with and without chemical and thermochemical activation, respectively. It could be concluded that the brick is a great alternative for the removal of phosphorus from aqueous systems, and it can be used in the future as a complement to the treatment of wastewater.

**KEYWORDS:** Red clay. Kinetics. Isotherm.

Recebido: 31 ago 2018

Aprovado: 04 out 2018

#### Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

A expansão de áreas urbanas aliada ao surgimento de indústrias tem aumentado, bem como a quantidade de resíduos gerados que necessitam de tratamento prévio para diminuir os efeitos gerados no ambiente (SAEED & SUN, 2012).

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

Vários processos físicos, químicos e biológicos têm sido utilizados para tratar efluentes que contém fósforo, dentre eles, a adsorção, que consiste na acumulação de uma espécie química (adsorvato) na interface sólido-líquido da superfície do material (adsorvente) (MITROGIANNIS et al., 2017; FANG et al., 2017).

Assim, neste trabalho foi determinado o potencial de adsorção de fósforo no tijolo sem e com pré-tratamento ativado química e termoquimicamente.

## METODOLOGIA

### PREPARO E ANÁLISES DOS MATERIAIS ADSORVENTES

O tijolo utilizado foi cedido pelo departamento de construção civil (DACOC) da UTFPR Curitiba. Para o estudo foram utilizados três tipos de materiais: tijolo *in natura* (TIN), tijolo ativado quimicamente (TQA) e tijolo ativado termoquimicamente (TTQA).

O tijolo *in natura* foi fragmentado e peneirado para ser utilizado nos ensaios de adsorção. O TQA foi fragmentado e peneirado da mesma forma, em seguida ele foi imerso em uma solução de cal dolomítica  $15 \text{ g L}^{-1}$  durante 24 h, seguido por secagem em estufa a  $60^\circ\text{C}$  em mais 24 h. O TTQA recebeu tratamento térmico inicialmente com calcinação em mufla a  $200^\circ\text{C}$  durante duas horas, e posteriormente tratamento químico conforme realizado para o TQA.

Os adsorventes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EED-X), difratometria de raios-X (DRX), granulometria, termogravimetria, picnometria de hélio, porosimetria por intrusão de mercúrio, ensaio de Blaine e ensaio de Chapelle.

### CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético da adsorção de fósforo no tijolo foi conduzido de acordo com metodologia de White et al. (2011), no qual uma solução estoque de fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) foi preparada na concentração de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  em solução de cloreto de potássio (KCl)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . A massa de  $3,0 \pm 0,05 \text{ g}$  de tijolo

foi acondicionada em tubos Falcon, totalizando seis réplicas em cada ponto da curva analítica. Os tubos receberam 45 mL da solução estoque e foram colocados na incubadora com agitação orbital, modelo SL-223, a 25 °C e 150 rpm. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 h.

A cada retirada era feita filtração e diluição na proporção de 1:100, com adição de 1 mL de reagente misto (mistura de ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico) (TEDESCO, 1995). As amostras foram lidas em espectrofotômetro HACH UV-Vis, DR 5000, no comprimento de onda de 882 nm. Os resultados obtidos foram então ajustados aos modelos cinéticos de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e de Ho-McKay (pseudo-segunda ordem).

### ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Nesta análise, a solução estoque foi preparada de maneira idêntica à citada anteriormente, porém nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 100, 150, 175 e 250 mg L<sup>-1</sup> de fosfato. Os ensaios foram realizados com seis réplicas de cada concentração com a mesma massa de tijolo do ensaio cinético, após 48 h (WHITE et al., 2011). A determinação quantitativa de fósforo nas amostras foi feita da mesma forma citada anteriormente (FORESTI et al., 2005). Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados para os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich, Langmuir e Sips.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

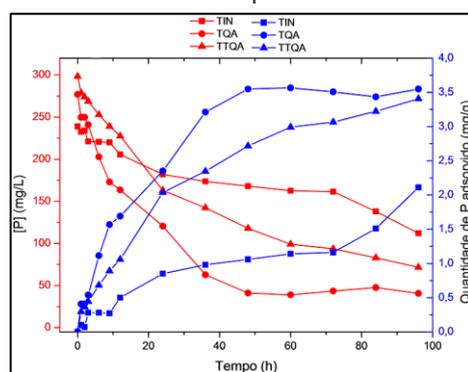
Tabela 1 – Resultados obtidos dos ensaios de caracterização dos tijolos.

Análise	TIN	TQA	TTQA
Granulometria (mm)	2,36 – 4,75	2,36 – 4,75	2,36 – 4,75
MEV	Há cavidades e poros	Há cavidades e poros e verifica-se cristais de Ca	Há cavidades e poros
EED-X	C, O, Al, Si e Fe	C, O, Al, Si, Ca, Mg e Fe	C, O, Al, Si, Ca e Mg
DRX	Quartzo (SiO <sub>2</sub> )	Quartzo (SiO <sub>2</sub> ) e calcita (CaCO <sub>3</sub> )	Quartzo (SiO <sub>2</sub> ), calcita (CaCO <sub>3</sub> ) e hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Termogravimetria	Perda de massa <6%, pode ser atribuída pela perda de matéria orgânica, água superficial e decomposição de carbonatos.		
Picnometria (cm <sup>3</sup> )	4,5109	4,7542	4,8682
Porosimetria (µm)	10 – 100	10 – 100	10 – 100
Blaine (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3924,83	4084,41	4141,65
Chapelle (mg g <sup>-1</sup> )	437,2537	383,4025	547,6084

### CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na Figura 1 é apresentado como ocorre a remoção do fósforo, pela diferença entre as concentrações final e inicial, e qual a quantidade é adsorvida por grama de adsorvente em função do tempo.

Figura 1 – Variação da concentração inicial e da quantidade de fósforo adsorvido pelo tempo

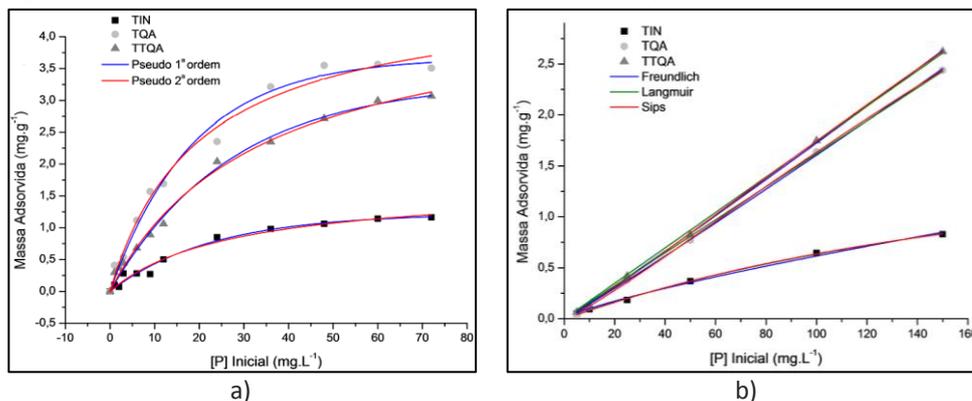


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 1 nota-se que a adsorção do fósforo ocorreu para os três materiais adsorventes estudados, sendo de 53%, 85% e 76% para o TIN, TQA e TTQA, respectivamente.

Na Figura 2 são apresentados os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (a) e aos modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips (b).

Figura 2 – Ajustes da cinética (a) e da isoterma (b) de adsorção dos materiais adsorventes.



Fonte: Autoria própria.

Para os materiais obteve-se proximidade nos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) a 1, indicando excelente ajuste destes dados aos modelos matemáticos. No caso do tijolo *in natura* para as primeiras 72 h de experimento, a quantidade adsorvida no equilíbrio para o ajuste de pseudo-primeira ordem ( $1,224 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi próxima do valor experimental ( $1,162 \text{ mg g}^{-1}$ ), evidenciando o bom ajuste. Para TQA e TTQA os valores do modelo de pseudo-primeira ordem melhor se ajustaram aos valores experimentais. Todavia, como o valor do coeficiente de determinação foi muito próximo para ambos os modelos, pode-se



afirmar que a adsorção pode ocorrer tanto pelo sistema de multicamada quanto de monocamada.

De acordo com Giles et al. (1960), uma das classificações mais comuns isotermas de adsorção, existem quatro grandes classes de tipos de isotermas, denominadas como tipo S, L, H e C. As curvas ajustadas pelas isotermas tanto para o TQA quanto TTQA classificam-se como tipo C e do TIN como tipo L. As isotermas tipo C são favorecidas em materiais com diferentes graus de cristalinidade e porosos. Além disso, a quantidade de adsorvato adsorvido varia linearmente de acordo com a concentração da solução. As isotermas do tipo L são conhecidas como favoráveis já que conforme os sítios do adsorvente são preenchidos, torna-se mais difícil que outra molécula encontre um sítio vazio, ocorrendo, portanto a formação de uma monocamada.

Os dados experimentais ajustaram-se bem aos modelos de isotermas de adsorção, com todos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) muito próximos a 1. No TIN obteve-se por adsorção máxima ( $q_{máx}$ ) no ajuste do modelo de Langmuir  $2,27 \text{ mg g}^{-1}$  que se mostrou um valor próximo ao experimental que foi de  $2,11 \text{ mg g}^{-1}$ . Quando comparado os resultados de White et al. (2011) os valores obtidos da adsorção de fósforo em tijolos no presente estudo são muito melhores. Os autores obtiveram valores de adsorção máxima ( $q_{máx} 6,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e coeficiente de determinação do modelo de Langmuir ( $R^2 0,790$ ) inferiores, demonstrando que os dados experimentais tiveram um ajuste razoável e a remoção desse macronutriente não foi tão eficaz. No TQA e TTQA não é possível determinar ao certo qual a capacidade máxima de adsorção devido ao seu caráter linear, onde a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente é diretamente dependente da concentração de fósforo na solução. Desta forma, a adsorção pode ocorrer tanto pelo processo de fisiossorção quanto de quimiossorção.

## CONCLUSÃO

Através desse trabalho pôde-se concluir que o tijolo é extremamente favorável para ser utilizado como tratamento complementar visando a remoção de fósforo. Pelas análises de caracterização constatou-se que o material possui poros e fissuras que favorecem a alocação de moléculas nesses sítios.

Através dos ensaios de adsorção verificou-se que a cinética foi favorável para todos os tijolos sendo que no modelo de pseudo-primeira ordem o valor da quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) foi mais próximo do valor experimental, contudo devido os ótimos valores obtidos de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) muito próximos de 1, é possível afirmar que a cinética ocorra tanto conforme o modelo de Lagergren quanto o de Ho-McKay. Com relação ao ensaio de isotermas os valores obtidos nos ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips foram muito bons, todos também com  $R^2$  muito próximos de 1. No TIN, o formato da isoterma indica que nesse material adsorção ocorre preferencialmente em monocamada já que o adsorvato só consegue ficar retido em sítios desocupados da superfície. Os tijolos tanto TQA e TTQA possuem o mesmo formato linear e indicam que não é possível inferir a quantidade máxima adsorvida. Para o TIN verificou-se que segundo ajuste do modelo de Langmuir a quantidade máxima adsorvida foi de  $2,27 \text{ mg g}^{-1}$  e mostrou-se muito próximo ao experimental que foi de  $2,11 \text{ mg g}^{-1}$ . As porcentagens de remoção de fósforo foram de 85%, 76% e 53%, para TQA, TTQA e TIN, respectivamente.



## REFERÊNCIAS

FANG, H. et al. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology. **Science of the Total Environment**, v. 605-606, p. 357-367. Jun. 2017.

FORESTI, E. et al. Métodos de análises físico-químicas de rotina de águas residuárias tratadas biologicamente. Universidade de São Paulo – USP, Instituto Mauá de Tecnologia. 102 p., 2005.

GILES, C. H. et al. Stud in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, n. 111, p. 3973-3993. 1960.

MITROGIANNIS, D. et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)<sub>2</sub> treated natural clinoptilolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 510-522. Mar. 2017.

PANAGIOTOU, E. et al. Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 419-428. Jan. 2018.

SAEED, T., SUN, G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 429-448. Set. 2012.

TEDESCO, M. J. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Departamento de Solos – UFRGS. 2 ed., 174 p., 1995.

WANG, D. et al. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277-284. Jan. 2016.

WHITE, S. A. et al. Phosphorus retention in lab and field-scale subsurface-flow wetlands treating plant nursery runoff. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 12, p. 1968-1976. Dez. 2011.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa, ao LabSan, NPT e CMCM da UTFPR pela infra-estrutura para condução das análises.