



THAINARA DE SOUZA ANTÔNIO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE CIMENTO COM DIFERENTES
DOSAGENS DE LODO DE ETA E ZEÓLITAS: CARACTERIZAÇÃO E
MODELAGEM CINÉTICA PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO E
ÁGUA RESIDUÁRIA**

LAVRAS – MG

2024

THAINARA DE SOUZA ANTÔNIO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE CIMENTO COM DIFERENTES
DOSAGENS DE LODO DE ETA E ZEÓLITAS: CARACTERIZAÇÃO E
MODELAGEM CINÉTICA PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO E
ÁGUA RESIDUÁRIA**

Prof. Dr. Ronaldo Fia

Orientador

LAVRAS – MG

2024

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Antônio, Thainara de Souza.

Desenvolvimento de compósitos de cimento com diferentes dosagens de lodo de
eta e zeólitas: caracterização e modelagem cinética para remoção de fósforo em
solução e água residual / Thainara de Souza Antônio. - 2024.

124 p. : il.

Orientador(a): Ronaldo Fia.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Adsorção de fósforo. 2. Compósitos de cimento. 3. Água residual. I. Fia,
Ronaldo. II. Título.

THAINARA DE SOUZA ANTÔNIO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE CIMENTO COM DIFERENTES
DOSAGENS DE LODO DE ETA E ZEÓLITAS: CARACTERIZAÇÃO E
MODELAGEM CINÉTICA PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO E
ÁGUA RESIDUÁRIA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós- Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Saneamento e Geotecnia Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 30 de agosto de 2024

Prof. Dr. Ronaldo Fia

UFLA

Prof. Dr. Jacineumo Falcão de Oliveira

UFERSA

Prof. Dr. Eduardo de Aguiar do Couto

UFLA

Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

LAVRAS – MG

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, autor de toda a sabedoria concedida ao ser humano, por prover infinitas bênçãos sobre a minha vida e conduzir os meus caminhos.

A minha mãe Eliete pelo incentivo, apoio e principalmente por suas orações que muito me fortaleceram neste período. Aos meus irmãos Érica e Jamil pelo suporte e torcida. Ao meu Pai Jorge, obrigado pelo carinho.

Ao meu orientador Prof^o. DSc. Ronaldo Fia, que com orientação exemplar, conferiu-me conhecimento e todo o suporte necessário para conclusão de importantes etapas da minha vida acadêmica na UFLA. Agradeço ainda, pela confiança ao trabalho desenvolvido em equipe, a paciência e solicitude em vários momentos.

Ao Prof^o. DSc. Mateus Pimentel de Matos, Prof^o. DSc. Jacineumo Falcão, Prof^o. DSc. Guilherme Max às contribuições realizadas ao longo da pesquisa. A todos professores do DAM, pelo conhecimento transmitido.

Aos amigos Delba, Kaique e Joaquina pela convivência e experiências trocadas ao longo deste período. A aluna de iniciação científica Thalia Paixão, pelo auxílio nas análises iniciais e as técnicas do laboratório Juliana e Lorena, por todo o suporte laboratorial.

A Universidade Federal de Lavras pela experiência e aprendizado na fase de graduação e pós-graduação.

A todos da Estação de tratamento de água (ETA – UFLA), pela disponibilidade e apoio a pesquisa. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pela concessão de bolsa de pesquisa e financiamento do projeto (APQ-02037-22).

A todos os departamentos e pessoas que auxiliaram de forma direta ou indiretamente para a condução desta etapa, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O fósforo (P), elemento essencial à vida e de grande importância na cadeia produtiva industriais e/ou agroindustriais, em águas superficiais colaboram para diferentes níveis de trofia. Para minimização de intercorrentes como estes, a implementação de estratégias de adsorção tem se destacado como método complementar aos processos convencionais de tratamento de efluentes. Neste contexto, objetivou-se no presente estudo desenvolver compósitos cimentícios com diferentes dosagens de lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e zeólitas, e avaliar o desempenho destes por meio da caracterização e modelagem cinética, para a remoção de fósforo em solução e em água residuária de suinocultura (ARS). As concentrações de P foram de 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹, submetidas aos tratamentos de T1 a T6, para os percentuais de cimento, lodo e zeólitas aplicados na seguinte ordem: T1 (100%, 0%, 0%), T2 (50%, 50%, 0%), T3 (50%, 10%, 40%), T4 (50%, 25%, 25%), T5 (50%, 40%, 10%) e T6 (50%, 0%, 50%). O efeito adsorvivo de P foi avaliado quanto à concentração de fosfato, valor final de pH, força iônica, bem como aspectos cinéticos e isotérmicos. A caracterização física, química e morfológica dos compósitos foi realizada quanto às análises de absorção de água, porosidade e resistência a compressão, transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todos os tratamentos conduziram à remoção considerável de P, em que a concentração testada de 25 mg L⁻¹ de P e a máxima concentração de 100 mg L⁻¹ de P, as eficiências mínimas e máximas foram 79,3% (1,19 mg g⁻¹) a 96,6% (1,45 mg g⁻¹) e 26,3% (1,58 mg g⁻¹) a 41,1% (2,47 mg g⁻¹), respectivamente. Para a ARS com 34 mg L⁻¹ de P, eficiência de 46,2% foi alcançada utilizando-se do tratamento T4 (50%, 25%, 25%), apresentando superioridade a quantidade adsorvida no equilíbrio com valor de 3,81 mg g⁻¹, comparado aos tratamentos em solução de P, para a mesma faixa de concentração. Os ensaios de caracterização física (resistência a compressão), química (FTIR) e morfológica (MEV), mostraram que os compósitos cimentícios constituídos de 50% cimento, produzidos com lodo 25% de ETA e 25% de zeólitas em escala laboratorial, demonstraram melhores adequações ao potencial para a recuperação de P em solução e em ARS para tratar concentrações da espécie química em até 100 mg L⁻¹. A produção e aplicação dos compósitos cimentícios mostram-se promissoras, pois fortalece o reaproveitamento e destinação ambientalmente correta de resíduos a exemplo do lodo de ETA, bem como reconhece a atuação estrutural do ligante cimento, como material primordial a unir diferentes agregados em massa, em que juntos colaboram para o processo adsorvivo de P.

Palavras-chave: compósitos cimentícios; adsorção de fósforo; água residuária de suinocultura; tratamento terciário.

ABSTRACT

Phosphorus (P), an essential element for life and of great importance in the industrial and/or agro-industrial production chain, in surface waters contribute to different levels of trophic. To minimize intercurrents such as these, the implementation of adsorption strategies has stood out as a complementary method to conventional effluent treatment processes. In this context, the objective of this study was to develop cementitious composites with different dosages of Water Treatment Plant (WTP) sludge and zeolites, and to evaluate their performance through characterization and kinetic modeling, for the removal of phosphorus in solution and in swine wastewater (SRW). The P concentrations were 25, 50, 75 and 100 mg L⁻¹, submitted to the treatments from T1 to T6, for the percentages of cement, sludge and zeolites applied in the following order: T1 (100%, 0%, 0%), T2 (50%, 50%, 0%), T3 (50%, 10%, 40%), T4 (50%, 25%, 25%), T5 (50%, 40%, 10%) and T6 (50%, 0%, 50%). The adsorptive effect of P was evaluated for phosphate concentration, final pH value, ionic strength, as well as kinetic and isothermal aspects. The physical, chemical and morphological characterization of the composites was carried out in terms of water absorption, porosity and compressive strength, Fourier transform (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). All treatments led to considerable removal of P, in which the tested concentration of 25 mg L⁻¹ of P and the maximum concentration of 100 mg L⁻¹ of P, the minimum and maximum efficiencies were 79.3% (1.19 mg g⁻¹) to 96.6% (1.45 mg g⁻¹) and 26.3% (1.58 mg g⁻¹) to 41.1% (2.47 mg g⁻¹), respectively. For ARS with 34 mg L⁻¹ of P, an efficiency of 46.2% was achieved using the T4 treatment (50%, 25%, 25%), showing superiority to the amount adsorbed at equilibrium with a value of 3.81 mg g⁻¹, compared to the treatments in P solution, for the same concentration range. The physical (compressive strength), chemical (FTIR) and morphological (SEM) characterization tests showed that cementitious composites consisting of 50% cement, produced with 25% WTP sludge and 25% zeolites on a laboratory scale, demonstrated better adequacy to the potential for P recovery in solution and in ARS to treat concentrations of the chemical species up to 100 mg L⁻¹. The production and application of these materials is promising, as it strengthens the reuse and environmentally correct disposal of waste, such as WTP sludge, as well as recognizes the structural performance of cement binder, as a primordial material to unite different aggregates in mass, in which together they collaborate for the adsorptive process of P.

Keywords: cementitious composites; phosphorus adsorption; swine wastewater; tertiary treatment.

Impactos sociais, tecnológicos, econômicos e culturais

O desenvolvimento de compósitos a base cimento com diferentes dosagens de lodo de Estações de Tratamento de Águas (ETA) e zeólitas, buscou de forma inovadora e sustentável promover a remoção de fósforo (P) em solução aquosa e em água residuária de suinocultura. O objetivo do trabalho buscou demonstrar a efetividade da técnica adsortiva na remoção de P, nutriente este que em excesso em águas superficiais, pode colaborar para a eutrofização de corpos receptores, prejudicando a qualidade das águas bem como a vida aquática. A caracterização físico-química dos compósitos incluiu análise de resistência mecânica, porosidade e capacidade de adsorção, enquanto a modelagem cinética forneceu informações cruciais sobre os mecanismos favoráveis para a remoção do nutriente. O impacto ambiental neste estudo, foi marcado pelo reaproveitamento do lodo de ETA em que a reciclagem pode resultar em reduções nos custos com a destinação do mesmo para aterros, e que pela técnica adsortiva o resíduo ganha valor agregado. Já o impacto social, foi relacionado com a saúde da população, em que pela redução da concentração de P nos despejos agroindustriais, previamente ao descarte em corpos receptores, colabora para a preservação da qualidade das águas nos mananciais. Do ponto de vista tecnológico, os compósitos mostraram-se eficientes em concentração mínima de 25 mg L^{-1} de P (79,3 % a 96,6%) e 100 mg L^{-1} (26,3% a 41,1 %). A viabilidade da técnica da adsorção, surge como alternativa viável para auxiliar como tratamento complementar, à unidades convencionais de tratamento de águas residuárias na área da engenharia ambiental.

Social, technological, economic and cultural impacts

The development of cement-based composites with different dosages of sludge from Water Treatment Plants (WTP) and zeolites sought to promote the removal of phosphorus (P) in aqueous solution and in pig wastewater in an innovative and sustainable way. The aim of the work was to demonstrate the effectiveness of the adsorptive technique in removing P, a nutrient which, in excess in surface waters, can contribute to the eutrophication of receiving bodies, damaging water quality and aquatic life. The physicochemical characterization of the composites included analysis of mechanical strength, porosity and adsorption capacity, while kinetic modeling provided crucial information on the favorable mechanisms for removing the nutrient. The environmental impact in this study was marked by the reuse of WTP sludge, in which recycling can result in reductions in the costs of disposing of it in landfills, and that through the adsorption technique the waste gains added value. The social impact was related to the health of the population, where the reduction in the concentration of P in agro-industrial waste, prior to disposal in receiving bodies, helps to preserve the quality of the water in the springs. From a technological point of view, the composites proved to be efficient at a minimum concentration of 25 mg L^{-1} of P (79.3% to 96.6%) and 100 mg L^{-1} (26.3% to 41.1%). The feasibility of the adsorption technique appears to be a viable alternative for complementary treatment in conventional wastewater treatment units in the field of environmental engineering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Etapas de adensamento, coleta e secagem do lodo da ETA- UFLA.....	29
Figura 2- Zeólitas (a) e lodo de ETA (b) na condição de 2 mm de granulometria utilizados na presente pesquisa.	30
Figura 3- Visualização de diferentes faces do compósito produzido com cimento, zeólita e lodo de ETA.....	32
Figura 4 - Desenho esquemático do aparato experimental, composto por unidade de armazenamento temporário (1) e boia niveladora (2), filtro adsortivo integrado com duas camadas de cascalho e os compósitos do tratamento T4 (3), saída da unidade filtrante com o ponto de coleta (4).	37
Figura 5 - Percentual de absorção de água e porosidade obtidas para os compósitos produzidos com diferentes percentuais de lodo de ETA e zeólitas em base cimentícia.....	46
Figura 6 - Resistência à compressão observada para os compósitos cimentícios para os tratamentos de T1 a T6: (a) face superior e (b) face lateral.....	49
Figura 7 - Cinética de adsorção do tratamento T2 e ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich aos dados para remoção de P em solução.....	62
Figura 8 - Cinética de adsorção do tratamento T4 e ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich aos dados para remoção de P em solução de P.	63
Figura 9 - Cinética de adsorção do tratamento T6 e ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich aos dados para remoção de P em solução de P.	63
Figura 10 -Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com os respectivos percentuais de cimento, lodo e zeólitas 50%, 0%, 50% (T2).	65
Figura 11 - Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com os respectivos percentuais de cimento, lodo e zeólitas 50%, 25%, 25% (T4).	66
Figura 12 - Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com os respectivos percentuais de cimento, lodo e zeólitas 50%, 50%, 0% (T6).	66
Figura 13 - Desvio padrão da média com os compósitos para as concentrações de 25 mg L ⁻¹ (A), 50 mg L ⁻¹ (B), 75 mg L ⁻¹ (C) e 100 mg L ⁻¹ de P (D).	70
Figura 14 - Isotherma de adsorção do tratamento T1 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.	79

Figura 15 - Isoterma de adsorção do tratamento T2 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.	79
Figura 16 - Isoterma de adsorção do tratamento T3 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.	80
Figura 17- Isoterma de adsorção do tratamento T4 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.	80
Figura 18 - Isoterma de adsorção do tratamento T5 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.	81
Figura 19 - Isoterma de adsorção do tratamento T6 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.	81
Figura 20 - Variação dos valores de pH observados nos estudos cinéticos de adsorção de fosfato para os tratamentos T2 (a), T4 (b) e T6 (c).....	84
Figura 21 - Variação dos valores de pH observados nos estudos de isotermas de adsorção de fosfato para cada tratamento com os compósitos fragmentados: T1 (a), T2 (b), T3 (c), T4 (d) T5 (e) e T6 (f) sob as diferentes concentrações de P.....	87
Figura 22 - Resultado do teste de força iônica com diferentes concentrações de NaCl para os tratamentos T2, T4 e T6 (com 5 g de compósitos) e taxa de agitação de 70 rpm.	90
Figura 23- Valores médios de pH inicial e final observados nos diferentes ensaios com os compósitos para remoção de fosfato de água residuária de suinocultura.	95
Figura 24 - Monitoramento do filtro adsortivo com compósitos (T4) para a adsorção de fosfato presente na água residuária de suinocultura.	97
Figura 25 - Grupos funcionais observados no tratamento T2 após a análise de FTIR.....	100
Figura 26 - Grupos funcionais observados no tratamento T4 após a análise de FTIR.....	101
Figura 27 - Grupos funcionais observados no tratamento T6 após a análise de FTIR.....	103
Figura 28 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos tratamentos T2 pré-adsorção (A) e pós – adsorção (B); T4 pré-adsorção (C) e pós – adsorção (D); T6 pré-adsorção (D) e pós – adsorção (E) em solução de P.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Concentração de P e P-PO ₄ ³⁻ em diferentes águas residuárias	19
Tabela 2 - Especificação dos percentuais, em massa, de cada material a ser utilizado na confecção dos compósitos reativos para adsorção de P.....	32
Tabela 3 - Caracterização da ARS após o tratamento em reator anaeróbio (RA) e após passar pelo tratamento em sistema biológico anaeróbio e aeróbio (DS), utilizada na presente pesquisa.	36
Tabela 4 - Composição química do cimento, lodo de estação de tratamento de água e zeólitas utilizados na presente pesquisa.....	41
Tabela 5 - Valores do pH em água dos materiais cimento, lodo e zeólitas.....	43
Tabela 6 - Avaliação de percentual orgânico nos agregados lodo e zeólitas.	44
Tabela 7 - Ensaio de absorção e porosidade para os compósitos produzidos com diferentes percentuais de lodo de ETA e zeólitas em base cimentícia.	45
Tabela 8 - Carga de ruptura e deformação dos compósitos T1 a T6 para ensaio de resistência à compressão.	49
Tabela 9 - Concentração final de P com emprego de 0,5 g dos agregados lodo e zeólitas de forma independente em solução.	53
Tabela 10 - Concentração no equilíbrio de P (C _e) com os tratamentos com lodo de ETA e zeólitas em conjunto na condição de grão.	54
Tabela 11 - Eficiência dos agregados aplicados de forma independente e em conjunto na remoção das diferentes concentrações de fosfato.....	56
Tabela 12 - Quantidade adsorvida de fosfato no equilíbrio com o uso dos agregados e combinações em diferentes concentrações em solução.....	57
Tabela 13 - Cinética de adsorção de fosfato em solução por diferentes compósitos cimentícios confeccionados com lodo de ETA e zeólitas para tratar a concentração de 100 mg L ⁻¹ de P...	59
Tabela 14 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção ajustados aos dados experimentais de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.	61
Tabela 15 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula ajustados aos dados obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.	65
Tabela 16 - Resultados dos ensaios de adsorção de P em solução de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.	68

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de adsorção de P em solução de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas após o processo de desintegração.	73
Tabela 18 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção ajustados aos dados experimentais de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas após o processo de desintegração.	75
Tabela 19 - Valores de pH observados nos estudos cinéticos de adsorção de fosfato pelos diferentes tratamentos.....	83
Tabela 20 - Valores de pH e concentração de equilíbrio e eficiência de remoção de P observados nos estudos de isotermas de adsorção de fosfato pelos diferentes tratamentos.....	86
Tabela 21 - Efeito da força iônica sobre a concentração inicial de 100 mg L ⁻¹ de P e pH para o tratamento com os compósitos T2, T4 e T6.	89
Tabela 22 - Resultados dos ensaios de adsorção dinâmico de fosfato em água residuária de suinocultura pelos diferentes compósitos produzidos (T1 a T6).	93
Tabela 23 - Valores médios de pH antes e após o processo adsortivo de fosfato de água residuária de suinocultura pelos diferentes compósitos (T1 a T6).	94
Tabela 24 - Resultados dos ensaios de adsorção de P em água residuária de suinocultura em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.	97
Tabela 25 - Capacidade máxima de adsorção de fosfato pela unidade de tratamento.....	98

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1 Fósforo	18
3.2 Águas residuárias e tecnologias formas de tratamento	18
3.3 Métodos para a remoção de P	21
3.4 Tipos de materiais adsorventes	23
3.5 Zeólitas.....	24
3.6 Subproduto do tratamento de água para consumo	25
3.7 Materiais adsorventes em base cimentícia.....	25
3.7.1 Lodo em base cimentícia para a formação de compósitos.....	25
3.7.2 Zeólitas para a produção de compósitos	26
3.8 Relação água/cimento (a/c) na confecção dos compósitos	27
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1 Local de desenvolvimento da pesquisa	29
4.2 Materiais adsorventes.....	29
4.3 Caracterização dos agregados lodo, zeólitas e cimento	30
4.4 Determinação do pH em água	30
4.5 Análise de sólidos voláteis do lodo e zeólitas.....	31
4.6 Produção dos compósitos.....	31
4.7 Ensaios preliminares de adsorção de P em solução	32
4.8 Cinética de adsorção com os compósitos cimentícios	33
4.9 Estudos isotérmicos de adsorção com os compósitos cimentícios	34
4.10 Efeito da força iônica	35
4.11 Ensaios de adsorção dinâmico com água residuária de suinocultura.....	35
4.12 Ensaios de adsorção estático com água residuária de suinocultura	36
4.12.1 Descrição do aparato experimental.....	36
4.13 Avaliação da adsorção de P no sistema com água residuária de suinocultura	38
4.14 Caracterização de propriedades mecânicas e de permeabilidade dos compósitos.....	38
4.14.1 Cinética de absorção de água	38
4.14.2 Porosidade aparente.....	39
4.14.3 Ensaio de resistência à compressão	39

4.15	Caracterização dos compósitos	40
4.16	Análise dos dados.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Materiais adsorventes.....	41
5.1.1	Caracterização química do lodo da ETA e da zeólita.....	41
5.1.2	Determinação do pH em água	43
5.1.3	Análise de sólidos voláteis do lodo e zeólitas.....	44
5.2	Caracterização de propriedades mecânicas e de permeabilidade dos compósitos.....	45
5.2.1	Cinética de absorção de água	45
5.3	Resistência à compressão	49
5.3.1	Avaliação da resistência aplicada a face superior	50
5.3.2	Avaliação da resistência aplicada a face lateral	51
5.4	Adsorventes em solução de P.....	53
5.4.1	Estudos preliminares - avaliação da granulometria quanto à redução da concentração de P em solução	53
5.5	Cinética dos ensaios de adsorção de P em solução pelos compósitos cimentícios	58
5.6	Estudos isotérmicos de adsorção de P em solução pelos compósitos cimentícios.....	68
5.7	Estudos isotérmicos de adsorção de P em solução pelos compósitos cimentícios desestruturados	72
5.8	Avaliação do pH no processo de adsorção	82
5.8.1	Efeito do pH sobre a cinética de adsorção	82
5.8.2	Efeito do pH sobre as isotermas de adsorção adaptadas	85
5.9	Efeito da força iônica	89
5.10	Ensaio de adsorção com água residuária de suinocultura.....	92
5.10.1	Ensaio de adsorção dinâmico com água residuária de suinocultura	92
5.10.2	Avaliação do pH da ARS no potencial adsorativo de P	94
5.10.3	Ensaio de adsorção estático em coluna com água residuária de suinocultura	96
5.11	Caracterização dos compósitos cimentícios antes e após os ensaios de adsorção	99
5.11.1	Caracterização química dos compósitos por FTIR.....	99
5.11.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	104
5	CONCLUSÃO.....	107
6	REFERÊNCIA	108

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P), elemento essencial a vida e de grande importância em diversos meios, incluindo industriais e/ou agroindustriais. Devido à sua significativa contribuição para os setores produtivos, a geração de águas residuárias (AR) é inevitável, sendo, posteriormente, direcionadas para corpos receptores.

A fonte de P, advinda industrialmente, se destaca como a maior contribuinte para o enriquecimento de P em rios e lagos, tornando-se alvo de investigações em pesquisas, principalmente em função dos potenciais danos ambientais causados aos corpos hídricos, a exemplo de estágios da eutrofização (Sunaryani *et al.*, 2024, p. 03013).

Diferentemente do que ocorre nos cursos d'água, o P no solo é de suma importância para o adequado desenvolvimento das culturas agrícolas, atuando como elemento essencial a nutrição das plantas e em complemento, os relataram que a relevância desta espécie química, colabora como componente primordial para a segurança alimentar global, bem como para sustentar a elevada produtividade agrícola e garantir o fornecimento alimentar, a produção de rochas fosfáticas precisaria ser duplicada até o ano de 2050 (Nedelciu *et al.*, 2020, p. 100426).

Diante da problemática dos impactos ambientais negativos aos cursos d'água, e evidenciada possibilidade de escassez de rochas fosfatadas, surge-se estudos voltados a criar alternativas de reaproveitamento e destinação ambientalmente correta de P. Desta forma, Bacelo *et al.* (2020, p. 122566) relataram que as técnicas tratamento de tratamento de águas residuárias, comumente empregadas em nível como terciário demonstram potencial para a remoção de P em AR; no entanto, os autores ressaltam a importância de inovações no âmbito da recuperação, atendendo critérios ambientais e também que se mostrem economicamente viáveis.

Neste contexto, a adsorção é mencionada, pois trata-se como técnica inovadora que exige o uso de materiais com capacidade adsortiva para tal recuperação. Nesse sentido, o lodo, subproduto resultante do processo de potabilidade da água, oriundo de estações de tratamento de água (ETA) pode tornar-se viável para a adsorção.

O reaproveitamento de resíduos a exemplo do lodo de ETA, alinha-se com as discussões dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), especialmente em relação ao fortalecimento da sustentabilidade proposta aos países. De maneira específica, o objetivo 12 destaca no subitem 12.5 como princípio da economia circular, prezar pela reciclagem e reutilização dos resíduos, visando evitar o desperdício de recursos.

O potencial de utilização de materiais alternativos para aplicação com base em técnica de adsorção também se estende às zeólitas, uma vez que demonstram bom desempenho quando

submetidas em contato com águas enriquecidas de P, e em virtude da alta área superficial, tornam-se adequada para a adsorção (Fanny *et al.*, 2020, p. 116434).

Na busca por ampliar as opções de implementação de diferentes materiais à técnica inovadora, o cimento surge como alternativa, que em teste da capacidade deste material quando empregado a técnica adsorptiva, Liu, Liu e Li (2020, p.109218) obtiveram resultados satisfatórios, com decréscimo de P de 80 a 92% em termos de eficiência quando aplicado em água enriquecida da espécie química.

Considerando o potencial na recuperação de P mediante o uso do cimento, autores como Cao *et al.* (2021, p. 125551) buscaram compreender a viabilidade econômica, realizando a substituição do cascalho, comumente utilizado nas unidades terciárias de tratamento sistemas alagados construídos (SAC), por agregado de cimento. Os autores, verificaram que o procedimento é vantajoso, pois alcançaram 55,1% de economia dos custos, quando adotada a substituição do substrato cimentício em WC.

Como evidenciado pelo estudo de Cao *et al.* (2021, p. 125551), o procedimento de aplicação de bases cimentícias demonstra viabilidade em escala real. A partir disto, destacam-se novas possibilidades às demais aplicações, como a condução de testes em filtros para verificar a condição vertical para o processo adsorptivo.

Desta forma, o presente estudo demonstra relevância por apresentar o reaproveitamento do resíduo de ETA e, em conjunto com outros materiais, contribui para a formação dos compósitos. Ainda, torna-se necessário que, previamente e posteriormente a exposição em águas enriquecidas de P, que os compósitos sejam submetidos à caracterização física e química. Em complemento ao estudo, modelos cinéticos e isotérmicos de adsorção também são fundamentais, pois auxiliam na compreensão acerca das características e o desempenho do processo adsorptivo.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivo produzir e caracterizar compósitos cimentícios, agregado com zeólitas e lodo da ETA-UFLA, e avaliar o desempenho na adsorção de fósforo em solução e em água residuária de suinocultura.

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Confeccionar e caracterizar, física e morfológicamente, os compósitos e a definição das dosagens do lodo de ETA e zeólitas;
- Estimar a capacidade adsortiva de P em solução e água residuária de suinocultura pelos compósitos;
- Obter proporções adequadas para otimizar a remoção de P;
- Desenvolver protótipo de filtro e avaliar seu desempenho na adsorção de P;
- Obter o ajuste dos dados experimentais aos modelos de adsorção cinéticos e isotérmicos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fósforo

O P é um elemento essencial para manutenção da vida em contexto ambiental, econômico e social. Globalmente, o Marrocos é o país com o maior aporte do elemento e, de acordo com Bamiki *et al.* (2021, p. 1137), as rochas fosfatadas, quer sejam de natureza sedimentar ou ígnea, passam por transformações por meio de processos biogeoquímicos, cooperando para disponibilidade de P.

Entretanto, a reposição geológica não tem acompanhado na mesma proporção a crescente atividade de extração (Venkiteshwaran; Mcnamara; Mayer, 2018, p. 661–674). Neste contexto, é possível que, até o ano de 2050, a exploração de P esteja sujeita a restrições significativas nestas formações rochosas (Nedelciu *et al.*, 2020, p. 100426)

Adicionalmente, alguns setores poderão sofrer com impactos da redução do elemento, uma vez que o P, bem como outros elementos químicos, desempenham papel crucial nas práticas de agricultura extensiva (Shakoor; Ye; Chen, 2021, p. 146240). Portanto, a carência do macronutriente pode afetar o crescimento, o desenvolvimento e a produtividade das culturas, gerando consequências indesejáveis para elas (Pinto *et al.*, 2020, p. 34260 – 34278).

Sob o aspecto do amplo uso de P, alguns problemas ambientais vêm sendo constatados, dos quais se destacam a eutrofização, caracterizada pelo enriquecimento de P e Nitrogênio em corpos d'água, oriundo de áreas agrícolas ou de despejos domésticos e industriais, resultando em impactos ambientais negativos nas bacias hidrográficas (Ayele; Atlabachew, 2021).

Assim, a identificação de contribuições pontuais ou difusas nas proximidades dos cursos d'água auxilia para que a qualidade dos mananciais seja preservada (Saha *et al.*, 2021, p. 749 – 769). Além disso, a compreensão das características das águas residuárias previamente ao lançamento é fundamental, a fim de propor técnicas adequadas para mitigar o excesso de P nos cursos d'água.

3.2 Águas residuárias e tecnologias formas de tratamento

O avanço do desenvolvimento socioeconômico, impulsionado pela expansão industrial e agroindustrial, provocaram a geração de grandes volumes de águas residuárias (Jones *et al.*, 2022, p. 221). Conseqüentemente, os despejos provenientes destas fontes diretamente aos corpos receptores, na ausência de tratamento prévio, podem acarretar danos aos cursos d'água, impactando negativamente a vida aquática e que em decorrência da piora da qualidade da água, é possível que ocorram danos à saúde humana (Shabir *et al.*, 2022, p.1-19).

Nessa perspectiva, a adequação do tratamento a ser aplicado nestas águas previamente ao descarte tem sido discutida globalmente, que conforme Obaideen *et al.* (2022, p.100112), a cooperação global torna-se essencial para promover melhorias na qualidade de água e esgoto, conforme o item 6.3 da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas, implicando na redução do lançamento de produtos químicos e materiais perigosos nos corpos hídricos.

Desta maneira, torna-se evidente a necessidade de submeter a água residuária ao tratamento, para que haja a minimização das implicações ambientais e sociais (Salgot; Folch, 2018). Para isso, o entendimento das características das águas residuárias torna-se indispensável, pois auxilia na adequação do melhor método de tratamento a ser submetida. Dentre os tipos de águas residuárias, pode-se mencionar as águas residuárias domésticas (ARD), sendo estas provenientes de pias, banheiros, vasos sanitários e cozinhas (Ghani; Mahmood, 2023), e as águas residuárias agroindustriais, como as de abatedouro, de laticínios e de suinocultura onde as concentrações de P e PO_4^{3-} podem ser verificadas na Tabela 1.

Tabela 1- Concentração de P e P-PO_4^{3-} em diferentes águas residuárias

Água Residuária	P e P-PO_4^{3-}		Referências
	mg L ⁻¹		
Esgoto doméstico	4-15	-	Von Sperling (2014)
	-	55 - 246	Mofokeng, Adeleke e Aiyegoro (2016)
Suinocultura	33	-	Rosa et al. (2017)
	32	-	Oza <i>et al.</i> (2019)
	11,7 – 456	-	Silva, Siqueira e Nogueira (2018)
Laticínio	7,3 - 23	-	Oliveira <i>et al.</i> (2019)
	56,6	-	Pereira <i>et al.</i> (2020)
Abatedouro	25 - 200	-	Bustillo-Lecompte e Mehrvar (2017)
Vinhaça	268	126	Ibrahim <i>et al.</i> (2022)
	480	-	Cerri <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Da autora (2024).

As adequações das águas residuárias, em termos legislativos de lançamento em cursos d'água, é definida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA 430/2011). Contudo, tanto em âmbito federal quanto no estado de Minas Gerais, por meio da Deliberação Normativa

Conjunta COPAM/CERH 08/2022, não há padrão de P em AR para a lançamento em cursos d'água. A CONAMA 357/2005 e a COPAM 08/2022 estabelecem valores permissíveis de P em ambiente de água doce de forma a minimizar os impactos ambientais negativos. Para as águas definidas como Classe 2, em ambiente lântico, a concentração deve ser inferior ou igual à 0,030 mg L⁻¹ de P, enquanto para ambiente classificado como intermediário, este limite não deve ultrapassar 0,050 mg L⁻¹ de P (Minas Gerais, 2022). Assim, apesar de não haver padrão de lançamento de P, a normativa ambiental não permite que haja alteração a qualidade da água. Então, subentende-se ser necessário o tratamento das AR antes da disposição em cursos d'água quanto à remoção de P. Reconhecendo possíveis consequências ambientais pela ausência de tratamento das AR, o uso de unidades projetadas, podem proporcionar melhorias as condições de AR previamente a disposição.

O tratamento de águas residuárias, em unidades secundárias, contribui para a redução de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nestas águas (Vaz *et al.*, 2023, p. 103107). Reatores do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) são unidades amplamente utilizadas para a remoção de cargas orgânicas, mas ao que se refere a parcelas de P remanescentes na AR, a implementação de tratamento suplementar, torna-se fundamental (Kuhn *et al.*, 2021, p.1034-1049). Para isto, o uso de unidades classificadas como terciárias ou de recuperação podem colaborar para remoção de nutrientes (Salgot; Folch, 2018).

A unidade de lodos ativados mostra-se satisfatória para a remoção de P (Canals *et al.* 2024, p. 147871). Incremento a unidade tem sido estudado, a fim de possibilitar a aplicabilidade de diferentes adsorventes. A exemplo, Lin *et al.* (2023, p. 109650) testaram a implementação de zeólitas natural sob diferentes granulometrias, a fim de colaborar com a formação de aglomerados de lodo robustos e de densidade considerável no interior da unidade de tratamento, em que a combinação, colaborou para a redução simultânea nitrato (NO₃⁻) e PO₄³⁻ em 47,5% e 53,25%, respectivamente. Khoury *et al.* (2023, p. 23-31) utilizaram da massa ativada desta unidade para produzirem o *hidrochar* (pirolizado a 200 – 300 °C) em que se encontrou recuperação de P acima de 80%.

Lagoas de estabilização também podem conduzir a remoções de P, com percentual de recuperação do nutriente em 44% e para nitrogênio 22% (Marimoutou *et al.*, 2023, p. 166226). Com recuperação percentual inferior ao notificado anteriormente, Buchanan *et al.* (2018, p. 325 – 332), em sistemas semelhantes, obtiveram 34%. Orfanos e Manariotis (2019) com o uso de lagoa, obtiveram 59% de remoção de PO₄³⁻ foi encontrado em seu estudo inicialmente, e com o aumento da biomassa ao passo do funcionamento da unidade, os percentuais de remoção aumentaram para 93%.

Os sistemas alagados construídos (SAC) ou *wetlands* construídos mostrou-se eficaz na remoção de P com 82%, apresentando um bom desempenho da unidade na recuperação do nutriente (Mazucato *et al.* 2020, p.56506-56520). Fia *et al.* (2020) obtiveram eficiências de remoção de fósforo entre 65 e 78% no tratamento de efluentes de suinocultura em SACs plantado e tratando carga de P de 161 mg L⁻¹. Os autores consideraram os valores satisfatórios, visto que a remoção de fósforo total nesses sistemas é baixa e varia entre 40 e 60%.

Assim as unidades apresentadas, contam comumente com alguns métodos, no qual permitem melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção de P em AR.

3.3 Métodos para a remoção de P

Para Rodzenska *et al.* (2021, p. 112235) existem amplas possibilidades de recuperação do P empregando distintos métodos. Entre as alternativas para o tratamento de água residuária destacam-se os processos biológicos, químicos e físicos (Crini; Lichtfouse, 2019). O tratamento biológico, baseado em organismos acumuladores de fósforo (OAP), pode apresentar como vantagem a sustentabilidade (Roy *et al.*, 2021, p.166 –174). Além disso, exige condições propícias para o crescimento dos microrganismos, para que sejam capazes de realizar a assimilação do nutriente (Hei *et al.*, 2022, p. 134237).

Entre as variáveis a serem monitoradas estão a temperatura e o potencial hidrogeniônico (pH) (Xue *et al.*, 2019, p. 403 - 418). Em complemento, Dorofeev *et al.* (2020, p. 1-14) apontaram que a alternância entre ambientes aeróbios ou anóxicos também são condições essenciais para os OAP e com o controle destas, o processo metabólico é favorecido, facilitando a degradação de compostos orgânicos.

Na ausência de um controle operacional adequado, alterações bruscas nestas variáveis podem restringir o desenvolvimento da comunidade microbiológica (Li *et al.*, 2018, p. 142–150). Assim, em virtude das limitações que podem surgir da técnica de remoção biológica, alternativas como o tratamento químico vem sendo estudadas.

Reconhecido por ser de fácil manuseio, o método de precipitação na recuperação de P conta com o auxílio de reagentes como sais metálicos de cálcio (Ca), alumínio (Al) e ferro (Fe), que atendem o processo de tratamento químico, devido a sua afinidade com a molécula de P (Huang *et al.*, 2018; Peng *et al.*, 2018). A fim de proporcionar condições do meio capazes de facilitar a interação entre moléculas de P e os sais, a avaliação de alguns fatores como pH, concentração iônica e intensidade de mistura torna-se de extrema importância (Peng *et al.*, 2018, p. 768-781).

Embora bem controlados, estes fatores ainda assim podem apresentar instabilidades, levando a limitações a aplicação deste método no tratamento de água residuária, especialmente quando se almeja a redução de P. Neste contexto, em exploração a demais técnicas que podem ser empregadas, a adsorção tem se mostrado como uma das alternativas viáveis para a recuperação de P.

Liu *et al.* (2020, p. 117526) relatam que a técnica da adsorção vem ganhando destaque nos últimos anos. O princípio do método consiste na utilização de resíduos provenientes de processos industriais, os quais demonstram potencial como bons adsorventes de P em diferentes tipos de efluentes (Nobaharan *et al.*, 2021, p. 517).

A técnica pode auxiliar no tratamento de água residuária, conforme relataram Somashekara e Mulky (2023), apresentando vantagens para a descontaminação das águas, e, quanto a sua eficácia e economia em comparação com outros métodos. O processo conta com a adição de materiais adsorventes que, em exposição à massa líquida, conduzem à adsorção de poluentes de interesse na superfície dos sólidos (Rashid *et al.*, 2021, p. 9050-9066). A heterogeneidade, apresentada pela superfície dos adsorventes empregados na técnica, pode orientar a interação com o adsorvato, promovendo diferentes tipos de adsorção, tais como fisissorção ou quimissorção (Manchisi *et al.*, 2020, p. 2118).

A fisissorção também conhecida como adsorção física envolve a conservação eletrônica de estruturas atômicas ou moleculares na fase de adsorção (Raghav; Sharma, 2022). De forma simplificada, Deng *et al.* (2018, p. 149-178) afirmam que a fisissorção refere-se ao tipo de adsorção que é fortemente regida pela atuação de forças intermoleculares de Van Der Waals e troca iônica (Wang; Guo 2020, p. 127279; Ehiomogue, Ahuchaogu, Ahaneku, 2021). A quimissorção, por sua vez, é conceituada como a formação de ligações química, iônica ou covalente, que ocorrem entre o poluente e o adsorvente (Alaqarbeh, 2021, p. 43-51; Deng *et al.*, 2018, p. 149-178; Wang; Guo, 2020, p. 127279).

Para a quantificação da eficácia do processo adsorativo e auxílio no entendimento do potencial do adsorvente no resgate do poluente da massa líquida, alguns métodos quantitativos podem ser empregados em que segundo Aslam *et al.* (2022) e Dürr (2018) destacam estudos cinéticos nos quais são ideais para mostrar fases do estado inicial, intermediário e final, bem como o máximo potencial adsorativo, revelado pelo material.

Além dos modelos cinéticos, estudos isotérmicos também são primordiais. Ao serem aplicados e ajustados aos dados experimentais, estes são capazes de expressar a interação adsorvente/adsorvato e, de acordo com Saleh (2022, p. 99-126), os modelos como Freundlich

e Langmuir são comumente utilizados, embora uma variedade de outros modelos possam ser aplicados a técnica de adsorção.

Neste contexto, para efeitos de validação da técnica, bem dos estudos cinéticos e isotérmico, de acordo com Anderson *et al.* (2022, p.133724), o uso de materiais adsorventes tem sido avaliado, principalmente quando se trata de reduções de contaminantes presentes em água residuária.

3.4 Tipos de materiais adsorventes

Resíduos oriundos de processos agroindustriais como cascas de café, arroz e coco, têm sido considerados alternativas de reaproveitamento para produção de biocarvão (Konneh *et al.*, 2021). Além disso, a combinação de resíduos como casca de ovo e bagaço de cana, a exemplo do trabalho desenvolvido por Liao *et al.* (2022, p. 109341), possibilitou a formação do chamado biocarvão bifuncional, favorecendo a remoção de P.

Classificado como bom adsorvente na remoção de contaminantes da água, o biocarvão, frente a outros processos de tratamento, pode oferecer vantagens, como custo reduzido em relação a sua produtividade (Harindintwali *et al.*, 2023, p. 163643). A remoção dos poluentes de interesse pode ser influenciada por propriedades físicas e químicas dos materiais empregados à técnica (Novotný *et al.*, 2023, p. 100999). Dentre as propriedades, a área superficial apresentada por biocarvões otimiza e favorece o processo de remoção de P (Almanassra *et al.*, 2021, p. 128211).

Nesta perspectiva de reutilização de resíduos, o lodo de ETA, enriquecido de Fe e Al, também demonstra potencial para ser utilizado na técnica adsortiva (Nayeri; Mousavi, 2022). Em termos de aplicabilidade, o trabalho de Salehin *et al.* (2020, p. 116179) buscou compreender o emprego de lodo de ETA em água residuária examinando a especiação e morfologia do Fe presente no material, que com boa interatividade com a molécula de P, obtiveram resposta favorável na recuperação do nutriente.

Da mesma forma que ocorre com os biocarvões, as propriedades físicas também são cruciais para o lodo. Por esta razão, seja granular ou em pó, ambas as condições contribuem para a remoção de P em águas (Truong; Kim, 2021; Li *et al.*, 2020). Buscando ampliar o uso de demais materiais no processo adsortivo, as zeólitas destacam-se por apresentar elevada micro porosidade, bem como conjuntos de cargas negativas em equilíbrio com cátions trocáveis, tornando-se apropriadas para a remoção de nutrientes e redução de micros poluentes orgânicos em águas residuárias (Fu; Heijman; Hork, 2022, p. 122303).

A relevância da porosidade do material como contribuinte a remoção de P e N foi objetivo de investigação por Boudiombo *et al.* (2023, p. 138531), em que evidenciaram a viabilidade de sua aplicação em AR. Além da capacidade de adsorção dos nutrientes, as zeólitas também demonstram ser altamente eficiente como adsorventes para o decréscimo de composto inorgânicos e de surfactantes (Turyasingura *et al.*, 2023, p.100284).

3.5 Zeólitas

Descobertas em 1756, as zeólitas têm sido objeto de extensivas investigações até os dias atuais, especialmente nas áreas de engenharia ambiental e engenharia biomédica, explorando seu potencial de aplicação (Mahmodi *et al.*, 2020, p.107930). Com característica enriquecida da presença de micro e mesoporos de sílica, as zeólitas desempenham importante aplicação em estudos como redução da dureza das águas ou tratamento de águas residuárias domésticas e agroindustriais devido ao seu potencial em realizar facilmente troca iônica com substâncias químicas dissolvidas no meio (Betke; Lieb, 2018). Com o propósito de maximizar o proveito das zeólitas, mais de 40 tipos podem ser encontrados, sofrendo diferenciação nas características físicas e químicas (Abdelwahab; Thabet, 2023).

Quanto à característica química, consiste em átomos de alumínio (Al) e silício (Si) que ocupam posições centrais, circundados por átomos de oxigênio que estabelecem ligações, dando origem a estruturas tetraédricas ou formação de estruturas secundárias, sob a forma de anéis ou prismas (Derbe; Bitew, Temesgen, 2021, p. 1-17).

Classificadas no grupo de materiais naturais, as zeólitas destacam-se pelo seu potencial adsorvente em virtude de suas propriedades (Rashid *et al.*, 2021, p. 9050-9066). Sua aplicação na área ambiental, especificamente na técnica de adsorção, tem demonstrado ser um material favorável, conforme Brião *et al.* (2018, p. 43-50) para o tratamento de águas residuárias, pois exibem estabilidade térmica, química, mecânica e especialmente elevada área superficial. Deste modo, Bennett *et al.* (2021, p.1179-1187) relatam que o material exibe regiões de vazios susceptíveis a adsorção de poluentes, demonstrando assim, vantagem para a técnica de adsorção.

Neste sentido, com o propósito de ampliar o uso de materiais adsorventes, o lodo, resultante do processo de tratamento da água para consumo, tem sido objeto de estudo, como proposta de utilização em processo adsorventes (Gulhan *et al.*, 2023, p. 166431).

3.6 Subproduto do tratamento de água para consumo

O crescimento populacional, aliado às mudanças no padrão de vida, contribuíram para elevação dos níveis do consumo de água, e, com o objetivo de suprir a demanda hídrica exigida pelas atividades diárias, houve aumento em restrições quanto à acessibilidade ao recurso natural, embora seu uso seja assegurado por direito (Bensitel *et al.* 2023, p. 154-162; Fida *et al.* 2023, p. 619 – 639).

Para que apresente características adequadas ao consumo, a água é submetida ao tratamento, por vezes composto de etapas sequenciais como: captação, coagulação/floculação, filtração e cloração/fluoretação (Hasan *et al.* 2020, p. 101035). Contudo, como resultado deste processo de purificação, gera-se volumes expressivos de resíduo, conhecido como lodo de ETA ou lodo residual (Hemkemeier *et al.* 2023, p. 135750; Samanta *et al.* 2023, p. 239-264).

Procedimentos como a desidratação do resíduo gerado, auxiliam para eliminação da água presente no mesmo, proporcionando redução nos custos associados ao transporte e cumprindo os requisitos necessários para a disposição final (Urban; Nakada; Lima, 2023). Considerando a expressiva geração anual, em toneladas, do resíduo de ETA em escala global, limitações quanto à sua disposição têm sido encontradas, como a acessibilidade à disposição em aterros sanitários e, em termos de economia, aumento nos custos de eliminação (Nguyen *et al.* 2022, p. 102651).

Com intuito de minimizar questões de disposição, a economia circular surge com o viés de proporcionar uma gestão mais sustentáveis ao setor de águas, no que diz respeito ao reaproveitamento do resíduo de ETA (Dias *et al.* 2021, p. 1010; Mannina *et al.* 2021, p. 946). Assim, autores como Yang *et al.* (2023, p. 130027) revelaram que de maneira mais direcionada, o resíduo tem sido empregado como componente suplementar em massa cimentícia, para a formação de materiais cimentícios.

3.7 Materiais adsortivos em base cimentícia

3.7.1 Lodo em base cimentícia para a formação de compósitos

A combinação do resíduo da ETA como alternativa de substituição parcial do cimento, vem sendo investigada para a produção de compósitos cimentícios sustentáveis (Ruviaro *et al.*, 2021, p. 129484). Para isto, Tafarel *et al.* (2016, p. 974 - 986, 2016) testaram dosagens de 0%, 5% e 10% de lodo de ETA em cimento. Logo, em observação ao resultado da mistura, os autores puderam compreender que a resistência do compósito foi fortemente influenciada pela

quantidade do lodo de ETA adicionado, uma vez que implementações de 5% e 10%, corresponderam com o decréscimo da resistência a compressão, em 4,19% e 37,08% respectivamente comparado à amostra referência ausente do agregado.

Além disso, o incremento de lodo de ETA na massa cimentícia proporciona ao compósito aumento da absorção de líquido em que por Buselatto *et al.* (2019) verificaram as proporções de 2,5%; 5,0%; 7,5% e 10% de lodo da ETA em cimento Portland, onde puderam observar um incremento nas propriedades de absorção (8% para 16%) e porosidade (5,5 % para 10%) para a faixa de implementação.

O período de cura do compósito é outro fator importante quando se trata de substituições parciais de cimento por lodo de ETA. Alexandre e Luz (2020) realizaram testes com percentuais de 10% a 20% de lodo, e observaram, para um mesmo percentual de lodo adicionado, um acréscimo na resistência à compressão ao material cimentício para o tempo de cura de 28 dias, alcançando valores de 37,3 mega pascal (Mpa) e 34,4 Mpa respectivamente.

Assim como o lodo, e, como mencionado o potencial adsorvente das zeólitas, a compreensão acerca do seu comportamento e contribuições à massa cimentícia também tem sido crescente a investigação entre o meio científico.

3.7.2 Zeólitas para a produção de compósitos

A substituição parcial por zeólitas em bases cimentícias, a partir do cimento Portland, surge como resposta à necessidade de auxiliar as indústrias de fabricação de cimento na redução de emissão de gás carbônico (CO₂) proveniente do processo produtivo (Martínez *et al.* 2023, p. 802; Najimi *et al.* 2012, p.1023-1033).

Benefícios econômicos e ecológicos podem ser obtidos, sendo a viabilidade da utilização destas em cimento atribuída à sua base enriquecida de óxidos de Si e Al, que, sob fácil interação com Ca(OH)₂ – portlandita, ou conhecido popularmente como hidróxido de cálcio, resulta na formação de produtos secundários da reação (Kocak *et al.* 2013, p. 720-727).

A implementação deste agregado em massa cimentícia pode contribuir para a minimização da retração, também conhecida como recolhimento do concreto (Zhang; Wang; Zhang, 2017, p. 664-672). Além disso, as zeólitas, neste caso, auxiliam no processo de cura interna do compósito produzido, bem como na capacidade de atuação preventiva contra fissuras que poderiam ocorrer e, conseqüentemente, otimizando o desempenho de uso (Wang; Zhang; Ho, 2020, p. 117335; Zhang *et al.* 2018, p.57-65).

O potencial da aplicação da zeólitas no efeito de recolhimento do cimento pode ser explicado devido a sua capacidade de retenção de água, que, com a substituição parcial em 40% a 50% no cimento, resultam em melhorias das propriedades cimentícias (Aškrabić *et al.* 2021, p. 121363). A incorporação de percentuais reduzidos de zeólitas (15% e 30%) em comparação aos mencionados anteriormente, do material, levou a contribuições quanto à durabilidade dos compósitos (Najimi *et al.*, 2012, p.1023-1033).

Considerando a viabilidade da aplicação de zeólitas naturais na formação de compósitos, o comportamento dos mesmos foi avaliado no estudo de Shahmansouri, Bengar e Jafari (2021, p. 121136), em que obtiveram como resposta de 20% de zeólita em massa cimentícia, a redução da permeabilidade de água em 27% no compósito. Isto, leva a compreensão que, embora em outros estudos como já relatados, as zeólitas atuem com expressiva retenção de água, a depender do ambiente em exposição, como simulado o ambiente agressivo a sulfato, o seu comportamento poderá ser influenciado pelo meio.

Portanto, a necessidade de implementação parcial de zeólitas natural em cimento para a formação de compósitos é ressaltada por Tran *et al.* (2019, p. 354-364) revelando que, embora o compósito sem incorporação do mineral apresente propriedades mecânicas e físicas consideráveis, ainda sim, apresenta deficiências quando a durabilidade mecânica, mencionando como exemplo a retração e ataque a corrosão. Segundo os mesmos autores, o agregado leve, atuante como agente de cura interna do material cimentício, poderá suprir estas carências promovendo melhor desempenho do material, em termos de estrutura e durabilidade.

3.8 Relação água/cimento (a/c) na confecção dos compósitos

O cimento apresenta em sua composição óxidos de Si, potássio (K), sódio (Na), Ca, Fe, Al e magnésio (Mg), sendo que os quatro últimos elementos químicos apresentam boa afinidade pela molécula de P (Zhang; Fu, 2020). Embora a composição química seja favorável ao resgate de P, outros fatores também devem ser considerados quando se trata da utilização de base cimentícia em processos adsortivos.

Etapas desenvolvidas previamente à inserção de agregados no cimento influenciam no processo e precisam ser discutidas. A exemplo, a relação água/cimento (a/c) que de acordo com Zhang, Wang e Zhang (2017, p. 664-672) deve ser priorizada, uma vez que a hidratação do cimento representa umas das fases iniciais primordiais. Subsequentemente a adição de água em base cimentícia, inicia-se a etapa de retração, caracterizada pela perda de umidade interna em compósitos (Xuan; Jun, 2021, p. 102124; Zheng *et al.* 2023, p. 107633).

A relação a/c também foi investigada por Rezende et al. (2023, p. 1100-1108) durante a substituição do lodo de ETA em 5 e 10% para a formação de compósitos, onde os resultados indicaram proximidade com a amostra controle, em relação à propriedade de resistência à compressão para o tempo de 28 dias de cura. Nesta condição, o estudo destacou o desempenho de agregados no controle gradual da perda de umidade, minimizando, assim, efeitos bruscos de retração. Buselatto *et al.* (2019) relataram que, a fim proporcionar boa resistência à compressão, quanto menor a razão a/c, dentro da faixa de 0,4 a 0,6, melhores resultados das propriedades mecânicas podem ser obtidos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local de desenvolvimento da pesquisa

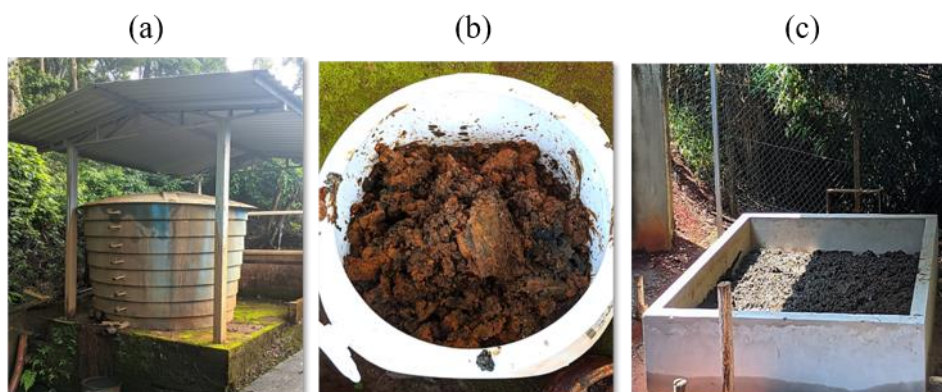
A confecção dos compósitos cimentícios, incorporado com lodo proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) e zeólitas natural, foi conduzida no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias e Reúso de Água do Departamento de Engenharia Ambiental (DAM) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), bem como os ensaios de adsorção e caracterização da água residuária.

4.2 Materiais adsorventes

O lodo foi adquirido da Estação de Tratamento de Água (ETA) instalada na UFLA, localizada na latitude 21°13'48.5" S e na longitude 44°58'40.4". A ETA-UFLA é de ciclo completo, e, no período do estudo, passou pelo processo de transição na utilização do coagulante, do cloreto férrico para o policloreto de alumínio.

O resíduo proveniente da manutenção dos filtros e decantadores foi direcionado ao reservatório com capacidade de 15.000 L, para o processo de adensamento. Logo, foi removido manualmente do reservatório e disposto no leito de secagem, localizado nas dependências da estação, onde permaneceu por 45 dias. As etapas de adensamento, coleta e secagem podem ser visualizadas na (Figura 1).

Figura 1- Etapas de adensamento (a), coleta (b) e secagem do lodo da ETA- UFLA (c).



Fonte: Da autora (2024).

Após a secagem, o material foi transportado para o Laboratório de Geotecnia Ambiental do DAM, onde passou por processo de destorroamento. Logo, com o auxílio de peneira granulométrica de abertura 2 milímetros (mm), o material foi submetido a peneiramento.

A zeólitas natural foi adquirida comercialmente, e para fins de padronização granulométrica assim, como o lodo, foi submetida ao processo de peneiramento em peneira de abertura 2 mm. Na Figura 2, é possível observar a condição final dos materiais adsorventes, previamente a serem incorporados em massa cimentícia.

Figura 2- Zeólitas (a) e lodo de ETA (b) na condição de 2 mm de granulometria utilizados na presente pesquisa.



Fonte: Da autora (2024).

4.3 Caracterização dos agregados lodo, zeólitas e cimento

O lodo da ETA, as zeólitas e o cimentos, foram submetidos a análise de Fluorescência de Raio -X – Portátil (PXRF) no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, onde os princípios básicos de instrumentação a detectores portáteis, podem ser compreendidos a partir do estudo de Marguí, Queralt e De Almeida (2022, p. 135006).

4.4 Determinação do pH em água

Para determinação do pH dos adsorventes, procedeu-se a pesagem de 10 g dos adsorventes de forma independente e posterior adição de 50 mL de água deionizada. Aferiu-se o pH inicial das amostras em triplicada e, em seguida, estas foram submetidas a agitação em mesa agitadora a 220 rpm por 5 min. Subsequente a esta etapa, ocorreu o repouso das amostras por 15 min e, ao término deste período, realizou-se as medidas do pH final no sobrenadante (Silva, 2009, P. 627).

4.5 Análise de sólidos voláteis do lodo e zeólitas

Os agregados lodo e zeólitas in natura foram submetidos a uma temperatura de 103 °C - 105 °C até atingir peso constante (Etapa 1). Em triplicata, utilizou-se de cápsulas de porcelana para pesar 5 g dos mesmos de forma independente, que posteriormente, foram conduzidos ao forno mufla a 550 °C por um período de 1 hora. Em seguida a esta etapa, as amostras foram dispostas em dessecador aguardando o alcance de temperatura ambiente, para submetê-las a pesagem. Em adição a esta etapa, ocorreu novamente o processo de combustão, onde as amostras foram conduzidas por mais 30 min a 550 °C em forno mufla, e em temperatura ambiente, tomou-se como nota o peso (Etapa 2). O cálculo do teor de sólidos voláteis (SV) na amostra é dado pela equação (1).

$$SV = \frac{(M_{(103\text{ }^{\circ}\text{C})} - M_{(550\text{ }^{\circ}\text{C})}) \times 100}{M_{(103\text{ }^{\circ}\text{C})}} \quad (1)$$

em que:

SV: Sólidos voláteis (%);

$M_{(103\text{ }^{\circ}\text{C})}$: Massa do resíduo a 103° graus;

$M_{(550\text{ }^{\circ}\text{C})}$: Massa do resíduo a 550° graus.

4.6 Produção dos compósitos

O percentual dos materiais adsorventes e do cimento Portland pode ser consultado na Tabela 2, juntamente com o fator água/cimento (a/c), que, em função da trabalhabilidade da massa cimentícia mais agregados, sofreu variações entre os tratamentos.

$$a/c = \frac{MA}{MC}$$

em que:

MA – Massa de água (Kg)

MC – Massa de cimento (Kg)

A mistura foi realizada manualmente e, posteriormente a esta etapa, a massa cimentícia foi disposta em bandejas plásticas de plantio multicelulares, com capacidade para 162 células.

O desmolde foi efetuado no 7º dia, seguido do processo contínuo de cura externamente às bandejas, até o 28º dia. Foram produzidos 2.322 compósitos, com forma semelhante ao

tronco de pirâmide, com dimensões aproximadas de base inferior, base superior e altura de 1,08 cm, 1,86 cm, 2,86 cm respectivamente (Figura 3). O acondicionamento dos compósitos ocorreu em uma sala a temperatura ambiente, até sua utilização nos ensaios adsorptivos.

Tabela 2 - Especificação dos percentuais, em massa, de cada material a ser utilizado na confecção dos compósitos reativos para adsorção de P.

Tratamentos	(%)			
	Cimento	Lodo	Zeólitas	a/c
T1	100	0	0	0,3
T2	50	0	50	0,5
T3	50	10	40	0,5
T4	50	25	25	0,5
T5	50	40	10	0,6
T6	50	50	0	0,6

Fonte: Da autora (2024).

Figura 3- Visualização de diferentes faces do compósito produzido com cimento, zeólita e lodo de ETA.



Fonte: Da autora (2024).

4.7 Ensaios preliminares de adsorção de P em solução

Previamente à incorporação dos adsorventes na massa cimentícia, procedeu-se com ensaios preliminares, a fim de avaliar o potencial destes na redução da concentração inicial de P em solução. Neste contexto, utilizou-se uma solução feita a partir do reagente fosfato de

potássio dibásico (K_2HPO_4) para obter concentrações de 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹ de P. O quantitativo escolhido de zeólitas e lodo de ETA foi de 0,5 g, visando representar 50% do uso destes agregados, correspondendo ao percentual máximo empregado em massa cimentícia. E utilizou-se o lodo de ETA e a zeólitas em duas granulometrias: em grão 2 (mm) e em pó (0,075 mm).

A contribuição destes adsorventes foi avaliada ao serem empregados de maneira independente para cada concentração de P mencionada. O tempo de exposição dos materiais em solução foi de 4 horas, sob agitação de 70 rotações por minuto (rpm) em agitador tipo Wagner. Posteriormente, as amostras foram submetidas à etapa de filtração, utilizando um filtro de papel com diâmetro de 150 mm e gramatura 80 g. A quantificação do P residual, foi realizada em alíquotas do sobrenadante, empregando o método do ácido ascórbico (Apha; Awwa; Wef, 2012). A quantidade adsorvida de P e a eficiência de remoção foram calculadas utilizando as equações 6 e 7,

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (6)$$

$$E (\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

em que: Q_e é a massa adsorvida de P (expressa como fosfato) por massa de adsorvente (mg g⁻¹); C_0 é a concentração inicial do soluto (mg L⁻¹); C_{eq} é a concentração do soluto em equilíbrio (mg L⁻¹); m , a massa de adsorvente (g); V , o volume da solução (L); e E (%) é a eficiência de remoção de fosfato.

4.8 Cinética de adsorção com os compósitos cimentícios

Os ensaios para avaliação da cinética de adsorção ocorreram em triplicada, empregando à cada tubo Falcon 2 compósitos dos tratamentos T2, T4 e T6 de forma independente, em que foram expostos à 27 mL de água e ao volume de 3 mL da solução de K_2HPO_4 correspondente a concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Os compósitos permaneceram em contato por 15, 30, 60, 90, 150, 240 e 480 minutos. Após cada intervalo de tempo, as amostras foram filtradas e o sobrenadante foi submetido a análise de pH e fosfato (Apha; Awwa; Wef, 2012).

Os modelos de Elovich (Elovich; Zahbrova, 1939) (Equação 8), difusão intrapartícula (Weber; Morris, 1963) (Equação 9), pseudoprimeira ordem (Lagergren, 1898) (Equação 10) e pseudo-segunda ordem (Ho; Mckay, 2004) (Equação 11).

$$S = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} (\ln t) \quad (8)$$

$$S = K_d \sqrt{t} + C \quad (9)$$

$$S = S_e (1 - e^{-K_1 \cdot t}) \quad (10)$$

$$S = \frac{K_2 t S_e^2}{1 + K_2 t S_e} \quad (11)$$

em que: S - quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg g⁻¹); β - constante de desorção de Elovich utilizada no tempo t (min) (mg g⁻¹); S_e - quantidade adsorbato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{máx} - capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); C - constante relacionada com a resistência à difusão (mg g⁻¹); α - taxa inicial de adsorção (mg g⁻¹ min⁻¹); K₂ - constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (mg g⁻¹ min⁻¹); K_d - coeficiente de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{-0,5}); K₁ - constante de vel. de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); t - tempo de contato (min).

4.9 Estudos isotérmicos de adsorção com os compósitos cimentícios

Ensaio de isotermas de adsorção foram conduzidos com a solução de P e com a ARS para descrever a quantidade adsorvida do soluto em função da sua concentração, em que foram utilizados os modelos de Langmuir (Langmuir, 1918) (Equação 12), Freundlich (Freundlich, 1906) (Equação 13) e Sips (Sips, 1948) (Equação 14).

$$S = \frac{q_{máx} K_L C_{eq}}{1 + C_{eq} K_L} \quad (12)$$

$$S = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (13)$$

$$S = \frac{q_{máx} K_S C_{eq}}{1 + C_{eq}^{1/ns} K_S} \quad (14)$$

em que:

S - Quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg g⁻¹); C_{eq} - concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹); K_L - constante de Langmuir (L g⁻¹); K_F - constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{1-(1/n)} L^{-1/n} g⁻¹); 1/n - constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_S - constante de Sips.

4.10 Efeito da força iônica

Para realização deste ensaio, foram preparadas soluções sintéticas de fosfato com concentração de 100 mg L^{-1} e cloreto de sódio (NaCl) em diferentes concentrações (1,0; 10,0; 100,0 ou $1000,0 \text{ mmol L}^{-1}$). Os ensaios foram realizados em tubos tipo Falcon, contendo 5 g dos compósitos T2, T4 e T6 e um volume de 30,0 mL das soluções preparadas. A mistura foi mantida sob agitação a 70 rpm, em agitador tipo Wagner por 24 h e em temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição avaliada.

Após agitação, as misturas foram filtradas em papel de filtro e o sobrenadante analisado quanto à concentração de fosfato pelo método ácido ascórbico, e quanto ao valor final de pH, por potenciometria (Apha; Awwa; Wef, 2012).

4.11 Ensaio de adsorção dinâmico com água residuária de suinocultura

A partir da determinação das concentrações iniciais de fosfato, dos resultados de adsorção com a solução de P, ensaios de adsorção com água residuária de suinocultura (ARS) foram conduzidos e a ARS tratada, foi coletada em um sistema de tratamento de efluentes experimental em escala de bancada.

A ARS foi caracterizada em termos de potencial hidrogeniônico (pH), por potenciometria (4500-H⁺ B); sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV), por gravimetria (2540 G); demanda química de oxigênio (DQO), pelo método do refluxo fechado e titulometria (5220 C); fósforo total e fosfato, pelo método do ácido ascórbico e colorimetria (4500-P E); nitrogênio total Kjeldahl (NTK) pelo processo semimicro Kjeldahl (4500-Norg C) (Apha; Awwa; Wef, 2012), e nitrato pelo método colorimétrico do salicilato (Matos, 2012). A ARS caracterizada para o presente estudo, limitou-se apenas as unidades de reator anaeróbio (RA) e decantador secundário (DS) sendo as características apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização da ARS após o tratamento em reator anaeróbio (RA) e após passar pelo tratamento em sistema biológico anaeróbio e aeróbio (DS), utilizada na presente pesquisa.

Variáveis	RA	DS
pH	7,77	7,70
ST (mg L ⁻¹)	535	515
STV (mg L ⁻¹)	175	255
DQO (mg L ⁻¹)	177,78	177,78
PO ₄ ⁻³ (mg L ⁻¹)	34,4	26,08
NTK (mg L ⁻¹)	20,5	0,00
Nitrato (mg L ⁻¹)	1,73	5,15

ST: Sólidos voláteis totais; pH – potencial hidrogeniônico; STV: Sólidos voláteis totais; DQO: Demanda química de oxigênio; PO₄⁻³: Fosfato; NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl.

Fonte: Da autora (2024).

Os ensaios de adsorção com ARS foram realizados em triplicata. Em tubo cônico tipo Falcon, inseriu-se 30 mL da ARS, e de forma independente, 2 compósitos dos diferentes tratamentos (T1 a T6).

O pH inicial de cada amostra foi avaliado previamente à etapa de agitação, conduzida no agitador tipo Wagner a 70 rpm por um período de 4 horas. Após, as amostras seguiram para a etapa de filtração e o sobrenadante foi analisado quanto ao pH final e à concentração de fosfato presente na massa líquida pelo método ácido ascórbico (Apha; Awwa; Wef, 2012).

4.12 Ensaios de adsorção estático com água residuária de suinocultura

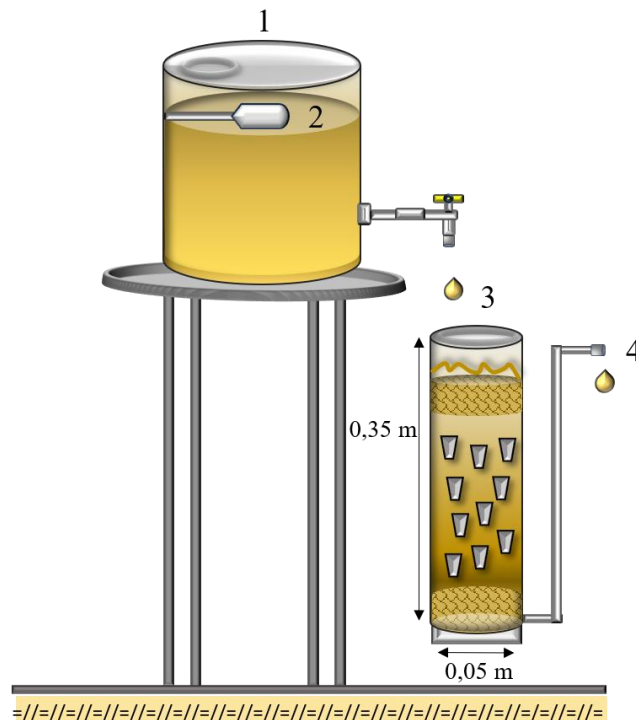
4.12.1 Descrição do aparato experimental

O aparato experimental foi constituído dos seguintes itens: unidade de armazenamento e filtro adsortivo. O filtro adsortivo foi confeccionado a partir do material de policloreto de vinil (PVC), cujas dimensões altura e diâmetro interno, foram de 0,35 m e 0,05 m respectivamente.

A estrutura interna da unidade de tratamento, foi dividida em três seções. A primeira camada, localizada na base do filtro, constituiu-se de cascalho com granulometria de 2 mm, seguida da camada de 10 adsorventes de T4 (cimento, lodo e zeólitas em 50%, 25% e 25%, respectivamente), de massa previamente conhecida, finalizando com a camada de cascalho. A folga da última camada até a estrutura final do filtro foi de 0,05 cm (Figura 4).

A ARS ao deixar a unidade de armazenamento, com vazão aplicada de 6 mL/min em fluxo descendente, percolou no interior da unidade filtrante, e subsequente a adsorção de P pelos compósitos, a ARS foi direcionada por mangueira de PVC até a parte superior do filtro. Ressalta-se que o filtro operou de forma saturada. Diariamente, coletou-se amostra afluyente e efluente do filtro, durante 28 dias, e realizou-se a análise de fosfato, pelo método ácido ascórbico (Apha; Awwa; Wef, 2012).

Figura 4 - Desenho esquemático do aparato experimental, composto por unidade de armazenamento temporário (1) e boia niveladora (2), filtro adsorativo integrado com duas camadas de cascalho e os compósitos do tratamento T4 (3), saída da unidade filtrante com o ponto de coleta (4).



Fonte: Da autora (2024).

4.13 Avaliação da adsorção de P no sistema com água residuária de suinocultura

A ARS coletada no sistema de tratamento descrito no item 4.11, cujas características estão apresentadas na Tabela 3, foi utilizada em estudo de adsorção estático em um filtro adsorativo.

A quantidade máxima de adsorção (Q_e) foi calculada considerando os seguintes aspectos: concentração inicial C_i e a concentração no equilíbrio (C_e), a massa de P da entrada (MP_{C_i}) e saída (MP_{C_e}), ambas para o volume total de ARS de 40 L. Para a diferença entre estas, obteve-se a massa de P retida (MP_{retida}). Seguidamente, pelo cálculo entre a razão da massa retida e massa total dos compósitos (MC).

4.14 Caracterização de propriedades mecânicas e de permeabilidade dos compósitos

4.14.1 Cinética de absorção de água

Para este procedimento, seguiu-se as orientações da NBR 8492 com adaptações (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2013). Os ensaios de absorção em triplicata para cada tratamento, foram conduzidos posteriormente ao período de cura. Os compósitos foram secos em estufa sob a temperatura de 110°C, por um período de 24 horas. Posteriormente, em temperatura ambiente, os compósitos foram submetidos à pesagem. Tomando-se nota do peso, repetiu-se o processo de secar em estufa seguido de pesagem até que todos os compósitos apresentassem massa constante. Ao final desta etapa, obteve-se a massa 1 (m_1) de cada tratamento.

Na segunda etapa, os compósitos sofreram imersão em água em temperatura ambiente, em que a cinética de absorção foi realizada para os tempos de 15, 30, 90, 150, 240, 480 e 1440 minutos (min). Para cada tempo, os compósitos foram retirados da água e enxugados superficialmente com pano umedecido, prosseguindo para a pesagem antes de decorridos 3 minutos, obtendo-se nesta etapa a massa dos compósitos saturados (m_2).

Os valores da absorção para cada tratamento em gramas (g) por tempo, foram obtidos por meio da Equação 15.

$$A = \frac{(M_2 - M_1) \times 100}{M_1} \quad (15)$$

em que:

A = Absorção de água (%);

M_1 = Massa seca determinada em estufa antes da imersão em água (g);

M_2 = Massa úmida do tijolo após 24 h de submersão em água (g).

4.14.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente, foi calculada a partir das Equações 16, 17 e 18, tomando como base para o cálculo, os resultados obtidos previamente dos ensaios de absorção em água.

$$V_s = \frac{(M)}{\rho} \quad (16)$$

em que:

V_s = Volume de sólidos (m^3);

M = Massa seca média (g);

ρ = Massa específica do Cimento Portland ($g\ m^{-3}$).

$$V\ total\ (\%) = V_s + V_{\acute{a}gua} \quad (17)$$

em que:

$V\ total$ = Volume total de sólidos (m^3);

V_s = Volume de sólidos (m^3);

$V_{\acute{a}gua}$ = Volume da água absorvida (Massa úmida – Massa seca) (m^3)

$$P\ (\%) = \frac{(V\ total - V_s) \times 100}{V_{total}} \quad (18)$$

em que:

$P\ (\%)$ = Porosidade total;

$V\ total$ = Volume de sólidos + massa úmida;

V_s = Volume de sólidos (m^3).

4.14.3 Ensaio de resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado aos 84 dias de cura após a confecção dos compósitos, em função da disponibilidade do equipamento laboratorial, e seguiram de acordo com a NBR 10.836 (ABNT, 1994) sendo realizado no Departamento de Engenharia Florestal da UFLA. A resistência dos compósitos (T1 a T6) foi avaliada para as faces superior e lateral, onde obteve-se os níveis de resistência em kilonewton (kN) e a compressão aplicada em cada tratamento.

4.15 Caracterização dos compósitos

A caracterização morfológica dos compósitos foi realizada a partir da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório de Cavernas do Departamento de Biologia da UFLA. Os grupos funcionais de superfície foram avaliados por Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (ATR-FTIR), no Laboratório Multiusuário de Análises Instrumentais (LABMAI) da Escola de Engenharia da UFLA.

4.16 Análise dos dados

As médias dos resultados de concentração e eficiência de remoção de fosfato dos ensaios preliminares de adsorção foram avaliadas quanto à normalidade dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk. Comprovada que a distribuição dos dados seguia a distribuição normal, aplicou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade. As análises foram realizadas no software Sisvar.

Os resultados dos ensaios cinéticos e isotérmicos de adsorção pelos compósitos cimentícios foram aplicados aos diferentes modelos utilizando-se a ferramenta solver do Excel e Origin Pro 2024b.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Materiais adsorventes

5.1.1 Caracterização química do lodo da ETA e da zeólita

Na Tabela 5 está apresentada a caracterização pela análise de PXRF quanto à composição química dos agregados lodo de ETA, zeólitas e do ligante cimento, utilizados para confecção dos compósitos avaliados no presente trabalho.

Tabela 4 - Composição química do cimento, lodo de estação de tratamento de água e zeólitas utilizados na presente pesquisa.

Atributos químicos	Cimento	Lodo de ETA	Zeólitas
		(%)	
MgO	1,07	0,01	0,55
AlO ₃	3,34	7,46	4,16
SiO ₂	14,59	7,86	35,86
P	0,13	0,02	0,01
S	0,74	0,03	0,06
K ₂ O	0,75	0,04	0,61
Ca	28,22	0,65	1,21
Mn	0,07	0,16	0,04
Fe	1,24	26,08	1,27

MgO: Óxido de magnésio; AlO₃: Óxido de alumínio; SiO₂: Dióxido de silício (quartzo); P: Fósforo; S: Enxofre; K₂O: Óxido de potássio; Ca: Cálcio; Mn: Manganês; Fe: Ferro.

Fonte: Da autora (2024).

A partir dos dados disponibilizados pelo fabricante (Tabela 5), verificou-se que o cimento apresentou percentuais consideráveis da presença de silício e, principalmente, de cálcio comparado aos demais avaliados. A partir desta observação, Wang (2016, p. 305-337) relata que a combinação de Si e Ca colaboram para a formação de compostos primários em cimentos Portland, a exemplo do silicato tetracálcio (C₃S) composto gerado na fase de hidratação do cimento o que favorece para a fase posterior de endurecimento da pasta cimentícia e contribuindo para acréscimos da resistência a compressão ao tempo de cura. O autor ainda

ressalta que, cimentos do tipo II, em que apresenta resistência moderada a sulfatos, podem apresentar a formação de 51% de tricálcio silicato ou alita (C_3S).

Neste contexto, o cimento CP II E – 32 aplicado ao presente estudo, com percentual de 42,81% da combinação silício/cálcio, mostrou-se vantajoso para a formação de compósitos cimentícios para considerável resistência. Além do fator resistência apresentado, o cimento a base de escória de alto forno, conduz para minimização da condução do calor a fase reacional de hidratação da pasta de cimento, o que por sua vez corrobora para que materiais cimentícios estejam menos susceptíveis a rachaduras (Panesar 2019, p. 55-85).

O lodo apresentou maior quantidade de ferro em sua composição comparado ao alumínio. Mesmo havendo transição de uso entre os coagulantes da ETA, o ferro, proveniente do cloreto férrico predominou. Destaca-se, ainda maior percentual de silício, proveniente do solo retirado da água durante o tratamento, como verificado por Kuldeyev *et al.* (2023, p. 2691). Os autores constataram no lodo de uma ETA no Cazaquistão, que usa policloreto de alumínio (PAC) como coagulante, percentuais de Al entre 10 e 15%, Fe de 4 a 5% e cerca de 50% de silício. González *et al.* (2020) verificaram que SiO_2 , Al_2O_3 , e Fe_2O_3 , representaram 90% da composição do lodo de ETA de Barranquilla, na Colômbia. Neste caso, a água tratada na ETA proveniente de um rio, colaborou para aumentar os teores de silício no lodo. Maior percentual desses elementos em lodo de ETA, também foram verificados por Ahmad, Ahmad e Alam (2016) na Índia.

A zeólita apresentou em sua composição grande quantidade de silício e, em menor quantidade, alumínio, ferro e cálcio, além de menores percentuais de outros elementos químicos. Os valores estão próximos aos reportados por Velarde *et al.* (2023, p. 138508), em que os percentuais de silício, alumínio, ferro e cálcio variam entre 35,6 e 80,2%, 9,6 e 21,8%, 0,2 e 11,7% e 1,3 e 7,6%. Apesar de estar próximo da faixa de variação reportada, a maioria das zeólitas estudadas pelos autores tem percentuais mais elevados de silício.

Quando a zeólita apresenta maior razão Si/Al, tende também a apresentar maior estabilidade térmica e física. No entanto, zeólitas com menor razão Si/Al exibem maior capacidade de troca catiônica porque quanto mais alumínio na estrutura, mais sítios catiônicos serão criados. Para comparação com os valores de zeólitas com razão Si/Al = 8,6 observados no presente estudo entre as zeólitas naturais, a edingtonita e a ferrierita têm as menores (Si/Al = 1,5) e maiores (Si/Al = 6,14) proporções de silício para alumínio, respectivamente (Delkash; Bakhshayesh; Kazemian, 2015) apesar de Velarde *et al.* (2023) terem relatado zeólitas naturais da Turquia e do México com relações Si/Al de 7,2 e 8,1. Zeólitas com menor proporção Si/Al tendem a ser meios hidrofílicos, enquanto uma proporção maior torna a zeólita mais hidrofóbica

(organofílica). A adsorção é geralmente maior em zeólitas hidrofílicas (Atalay-Oral; Tatlier, 2024).

5.1.2 Determinação do pH em água

Na Tabela 6 está apresentado o comportamento do pH em água dos agregados lodo e zeólitas e ligante do cimento.

Tabela 5 - Valores do pH em água dos materiais cimento, lodo e zeólitas.

Materiais	pH médio
Lodo	7,5
Zeólitas	8,0
Cimento	12,3

Fonte: Da autora (2024).

Todos os materiais posteriormente ao tempo de contato apresentaram valores de pH em água acima da neutralidade. Assim, o teste previu que a combinação dos dois agregados com o ligante cimento, como parte integrante dos compósitos cimentícios, colaborariam manutenção dos valores de pH da solução em faixa alcalina.

O pH em água de diferentes materiais pode colaborar para ser indicativo da presença e/ou predominância de alguns componentes. A exemplo do lodo de ETA, a variável de qualidade ambiental pode ser influenciada a depender dos coagulantes a base de Al e/ou Fe, aplicados ao tratamento da água para consumo nas etapas de coagulação/floculação (Dahhou *et al.* 2018, p. 891 – 901; Shaikhiev *et al.* 2023, p. 589 – 598). No período da coleta do lodo, a ETA da UFLA estava passando pela transição de utilização de dois coagulantes, deixando de utilizar o cloreto férrico e adotando o PAC. Entretanto, notou-se maior quantidade de Fe e menor de Al.

Truong e Kim (2021) revelaram que o lodo de ETA com elevados teores de Al, exibe pH em torno de 6,7, já Alam e Anwar (2020) relataram valor de 6,8. O lodo com percentuais acentuados de Fe, estudados por Kizinievič *et al.* (2018, p. 1228 – 1238) apresentou 7,8 como resposta do pH em água. Albrektienė, Karaliūnas e Bazienė (2019, p. 639) verificaram que o lodo de ETA com 33,9% de Fe, apresentou pH de 7,7 em água. Com valor mais elevado, Shaikhiev *et al.* (2023, p. 589 – 598) verificaram pH igual a 8,0.

Neste contexto, a faixa de pH observada no presente estudo em comparação com a literatura, mostrou-se coerente para a predominância de Fe no lodo ETA-UFLA.

A caracterização das zeólitas, quanto a variável pH por Bus (2022, p. 9151), revelou valor de 8,5, sendo este relativamente próximo ao encontrado no presente estudo. Demais faixas para o mineral puderam ser encontradas por Mosa, El-Ghamry e Tolba (2020) e Wang *et al.* (2021, p. 101906) sendo 7,6 e 8,9, respectivamente. Abdelwahab e Thabet (2023) explicam que a depender do tipo de zeólitas diferenciações nas características físicas e químicas podem ser encontradas. A partir deste contexto, justifica-se a variabilidade nos valores de pH em água do presente estudo como os notificados pela literatura.

O cimento manteve o valor de pH superior aos agregados lodo e zeólitas. O valor de pH mais elevado é decorrente da própria composição do cimento. Quando o cimento é hidratado, álcalis são liberados a partir de sulfatos alcalinos e carbonatos presentes no cimento (Natkunarajah *et al.*, 2022, p. 2) com formação de hidróxido de cálcio (Loh; Shafigh; Ibrahim, 2024, p.2), e normalmente, no cimento fresco o pH é superior a 12,5 (Neville, 2011). Neste contexto o valor adquirido esteve em concordância ao valor comumente notificado pela literatura.

5.1.3 Análise de sólidos voláteis do lodo e zeólitas

Na Tabela 7 estão os valores de sólidos totais voláteis (STV) adquiridos a partir do teste em triplicata totalizando 15 g de lodo e zeólitas de forma independente.

Tabela 6 - Avaliação de percentual orgânico nos agregados lodo e zeólitas.

Agregados	Sólidos voláteis (%)
Lodo	3,14
Zeólitas	0,52

Fonte: da autora (2024).

A análise de STV revelou para o lodo maior teor de material orgânico comparado ao mineral zeólitas, devido à origem dos dois materiais. Assim, o teor orgânico nos compósitos produzidos sofreu acréscimo à medida que a proporção percentual de lodo aumentou em massa cimentícia. Ou seja, T6 com 50% de lodo, resultou no compósito com maior STV, diferentemente do T2 que recebeu 50% de zeólitas e deve apresentar menor composição orgânica.

Estudos de materiais utilizados como substituintes parciais na matriz cimentícia são de extrema importância pois, a presença de material orgânico nesta pode provocar instabilidade em propriedades. A exemplo, Gomes *et al.* (2019, p. 148 – 159) que relataram modificações nas

propriedades mecânicas da matriz confeccionada com o uso de lodo da ETA, o que também foi verificado por Da Silva *et al.* (2022, p. e0111225112) quando empregado o resíduo em argamassa.

No contexto dos percentuais de STV notificados, houve a necessidade de compreender os efeitos que os acréscimos dos agregados lodo e zeólitas em massa cimentícia provocariam nos compósitos produzidos. Procedeu-se assim, com ensaios de avaliação das propriedades mecânicas dos adsorventes cimentícios onde avaliou-se a relação com o percentual de STV apresentado pelos agregados.

5.2 Caracterização de propriedades mecânicas e de permeabilidade dos compósitos

5.2.1 Cinética de absorção de água

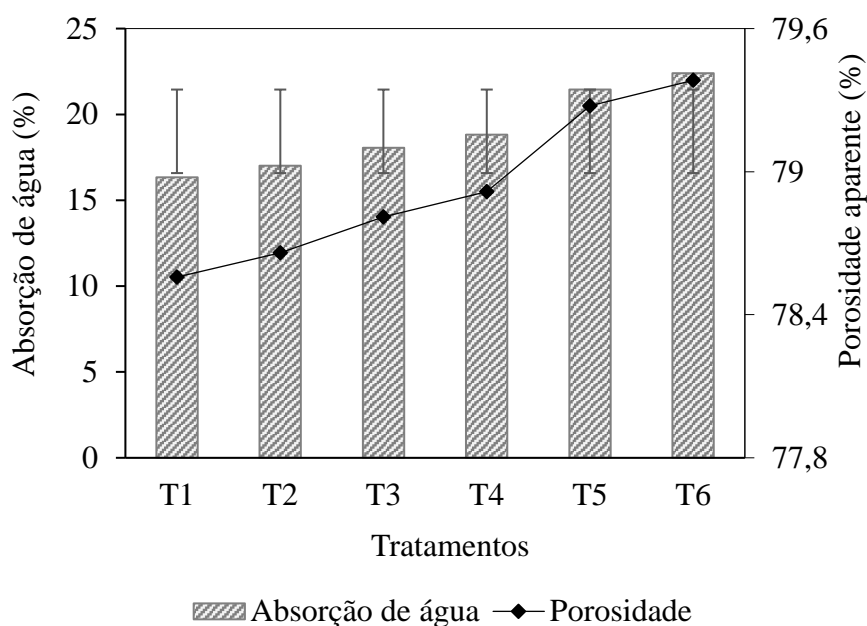
Os resultados de absorção de água e porosidade de água para os ensaios em triplicata para cada tratamento podem ser observados na Tabela 8 e Figura 5.

Tabela 7 - Ensaio de absorção e porosidade para os compósitos produzidos com diferentes percentuais de lodo de ETA e zeólitas em base cimentícia.

Tratamentos	Absorção (%)	Porosidade (%)
T1	16,34	78,56
T2	17,02	78,66
T2	18,05	78,81
T4	18,83	78,92
T5	21,45	79,28
T6	22,41	79,38

Fonte: Da autora (2024).

Figura 5 - Percentual de absorção de água e porosidade obtidas para os compósitos produzidos com diferentes percentuais de lodo de ETA e zeólitas em base cimentícia.



Fonte: Da autora (2024).

Os resultados evidenciaram que a absorção de água pelos compósitos mostrou-se crescente à medida que modificações na composição destes ocorreram. Menores teores de absorção foram percebidos para o compósito T1 (100% cimento), e aos com predominância de zeólitas, T2 (50%) e T3 (40%). Apresentando composição em equilíbrio dos agregados ambos em 25% em massa cimentícia, o tratamento T4 relevou tendência para menor absorção. Em contrapartida, maiores absorções foram registradas quando houve acréscimos nos teores de lodo de 40% (T5) em massa cimentícia e para 50% (T6). No estudo de Cremades, Cusidó e Arteaga (2018, p.1071 – 1080), ao aplicarem os percentuais 0%, 20%, 30%, 40% e 70% de lodo de ETA em massa cimentícia, foi verificado, para o tempo de absorção em água de 24 horas, 12,4%; 19,8%; 23,6%; 22,6% e 37,0%, respectivamente. Em comparação com o presente estudo, os valores observados pelos autores (19,8 a 23,6% de água absorvida) estão na faixa de composição de 20 a 40% de inserção de lodo na massa de cimento.

O aumento dos teores de lodo de ETA em massa cimentícia leva ao acréscimo de absorção de água, em razão do teor de matéria orgânica, conforme destacam Gomes *et al.* (2019, p. 148-159) e Gomes *et al.* (2020, p. 104970). O teor de absorção de 22% de água no tratamento (T6) com predominância de lodo, foi equivalente ao encontrado por Mahanna *et al.* (2024, p. 1-16) com implementação do resíduo de ETA um pouco superior ao presente estudo. Tafarel *et al.*

(2016, p. 974 - 986) testaram dosagens de 5% e 10% de lodo de ETA em cimento, verificando que os teores de lodo adicionado, proporcionaram aumento da permeabilidade de água na amostra, com acréscimo de 12% e 32% respectivamente.

Com inserção de lodo de ETA no cimento, Buselatto *et al.* (2019) avaliaram a influência de diferentes proporções de água/cimento (a/c) quanto à resposta da absorção de água pelo material cimentício produzido, e com 10% de lodo obtiveram para razão a/c (0,6) 13,5% de absorção. Com a mesma relação a/c De Oliveira *et al.* (2018, p. 159-168) encontraram valor próximo a 12% para o mesmo percentual de lodo. Assim, no presente estudo em que a razão a/c adotada foi 0,6 para o tratamento T6 (50% de lodo), a absorção de água apresentou-se devidamente maior em comparação ao notificado pelos autores, em virtude, provavelmente, de 36,5% a mais de lodo empregado em massa cimentícia. Em outro comparativo, a razão a/c de T6 mostrou-se o dobro comparado ao compósito padrão (T1: 100% cimento) com (a/c: 0,3), corroborando que a presença do lodo de ETA em massa cimentícia conduz para considerável absorção de água quando aplicado em argamassa.

Com diferentes percentuais de zeólitas natural no cimento, Kocak, Tasci e Kaya (2013, p. 720-727) obtiveram 19,9% de absorção, considerando o aumento nos teores de absorção de água pelo material cimentício em razão da microporosidade do mineral, nas áreas superficiais internas e externas. O mesmo pôde ser reforçado por Rudžionis *et al.* (2021, p. 103085) em 24 horas de cinética de absorção, com 30% de incorporação das zeólitas em massa cimentícia, constataram 24,86% de absorção de água. Assim, o valor encontrado na cinética de absorção para o tratamento com predominância de zeólitas (T2: 50%), foi inferior ao constatado pelos autores mencionados, em que realizaram implementação de 30% do mineral em argamassa. Embora a diferença foi notada para o mesmo tempo de cinética e superior percentual de aplicação do presente estudo, pressupõem-se que a ampla variabilidade do tipo deste mineral, pode ter colaborado para que os compósitos cimentícios submetidos a diferentes níveis de agregação, apresentassem característica distintas, o que por sua vez pode ter colaborado variar os percentuais de absorção de água notificados.

Os ensaios de absorção podem complementar a avaliação do desempenho de processos adsorptivos que envolvem o emprego de materiais cimentícios. Os maiores teores de retenção de água pelos materiais confeccionados podem indicar considerável porosidade, o que facilita para que poluentes de interesse sejam adsorvidos rapidamente (Wu; Yu; Brouwers, 2021, p. 123686). Neste contexto, a partir dos apontamentos da literatura mencionada, interpretações da porosidade a partir da absorção puderam ser realizadas.

A porosidade apresentou resultados semelhantes de T1 a T4 e sofreu leve acréscimo, em T5 e T6. De modo geral, a faixa apresentada variou de 78% a 79,6%, considerando que a presença dos agregados lodo e/ou zeólitas em massa cimentícia proporcionou acréscimo de 1,6% de T1 a T6. Embora o valor não tenha sido tão expressivo, a similaridade/proximidade dos resultados chamou a atenção. Gomes *et al.* (2020, p. 104970) relataram que a implementação de lodo em massa cimentícia proporcionou acréscimo da porosidade. Cremades, Cusidó e Arteaga (2018, p.10,71 – 1080) avaliaram os percentuais de lodo em massa cimentícia de 0%, 20%, 30%, 40% e 70%, em que obtiveram resposta da porosidade total de 26%, 35%, 38%, 38% e 50%, respectivamente. Ou seja, a máxima implementação do lodo (70%) proporcionou 50% de porosidade no material produzido. Comparando a máxima aplicação de lodo no tratamento T6 (50%), foi observado 29% a mais de porosidade no valor apresentado pela literatura comparada, foi encontrado no presente estudo.

Com exceção da amostra padrão T1 (100% cimento) esperava-se que, a implementação de lodo e/ou zeólitas em massa cimentícia, proporcionasse diferentes níveis percentuais de porosidade, o que não foi constatado principalmente de T2 a T4. Assim, pressupôs-se que, algum fator em comum apresentado pelos agregados, colaborou para a similaridade/proximidade dos resultados de porosidade, e em investigação o fator granulometria foi associado.

As diferenças encontradas nos valores de porosidade podem estar relacionadas à incorporação de diferentes agregados em massa cimentícia na condição de grão (2 mm), diferentemente da granulometria na condição em pó, o que pode ter colaborado para proporcionar aos adsorventes do presente estudo homogeneidade semelhante, sendo obtida como resposta, mínima variabilidade da porosidade, independente do agregado empregado e do seu percentual de implementação.

Considera-se que a interpretação correlacionando a suposta homogeneidade semelhante dos adsorventes, proporcionada pela granulometria dos agregados em massa cimentícia, em relação a eficiência obtida, é dependente de estudos específicos de porosidade para devida comprovação, pois de acordo com o estudo de Kriptavičius, Girskas e Skripki (2022, p. 4219) em que investigaram os efeitos de hidratação e porosidade das zeólitas naturais em cimento, notificaram que níveis acentuados de porosidade podem colaborar para efeitos adversos a esta. A exemplo da durabilidade que quando relacionada aos maiores teores de absorção, que pode ser de substâncias nocivas, poderão atuar na estrutura cimentícia, o que levará ao encurtamento da vida útil.

5.3 Resistência à compressão

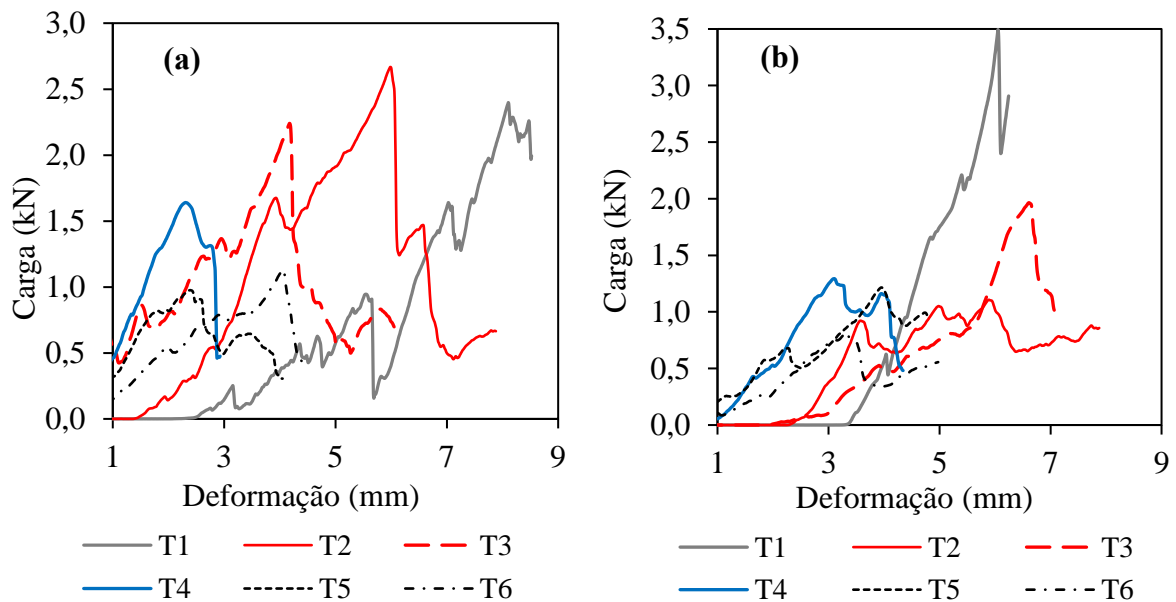
Na Tabela 9 e Figura 6 estão demonstrados os resultados do teste de resistência à compressão para os diferentes compósitos.

Tabela 8 - Carga de ruptura e deformação dos compósitos T1 a T6 para ensaio de resistência à compressão.

Tratamentos	Força (kN) Deformação (mm)		Força (kN) Deformação (mm)	
	Superfície Superior		Superfície Lateral	
T1	2,39	8,10	3,46	6,06
T2	2,65	6,00	1,15	5,86
T3	2,23	4,18	1,94	6,65
T4	2,33	1,63	1,28	3,06
T5	0,96	2,43	1,20	3,92
T6	1,13	4,03	0,80	3,29

Fonte: Da autora (2024).

Figura 6 - Resistência à compressão observada para os compósitos cimentícios para os tratamentos de T1 a T6: (a) face superior e (b) face lateral.



Fonte: Da autora (2024).

5.3.1 Avaliação da resistência aplicada a face superior

O tratamento T1 (100% cimento) suportou uma força de 2,39 kN na face superior, sendo este valor, relativamente inferior ao tratamento T2 com implementação de 50% zeólitas e força de ruptura de 2,65 kN. Xuan e Jun (2021, p. 102124) verificaram que quando aplicadas as dosagens de 0%, 10%, 20% e 40% de zeólitas houve melhora na resistência em 50% após a implementação do mineral. Os autores reforçaram ainda que, a mistura pode minimizar a formação de fissuras, em razão dos efeitos de retração do material cimentício que passa a ser consideravelmente reduzida.

A pasta de cimento com inserção de zeólitas natural (5%, 10%, 15% e 20%) contribuiu para elevar a resistência do material cimentício, apresentando-se superior a matriz referência também no trabalho desenvolvido por Saraya (2018, p. 17-34). A considerável porosidade das zeólitas e área superficial específica, quando empregada em massa cimentícia, auxilia em processos de adsorção, a exemplo do favorecimento à remoção de P em 88% (Kabossi; Emami, 2019, p. e00308; Jang; Lee; Lee, 2019, p. 972). No entanto, os autores reforçam que se deve atentar à superdosagem em massa cimentícia, pois podem colaborar para atenuação da resistência à compressão.

De modo geral, no presente estudo, a combinação cimento/zeólitas, ambos em 50%, foram favoráveis para revelar desempenho satisfatório da resistência, sendo compatível ao notificado pela literatura. Os tratamentos T3 (2,23 kN) e T4 (2,33 kN) apresentaram proximidade nos valores de força encontrados, compreendendo que a atuação de dois agregados compondo um mesmo tratamento, proporciona leve oscilação na resistência.

No tratamento T3 (2,23 kN), embora tenha havido predominância de zeólitas com 40%, o que poderia tender para a obtenção de maior resistência comparada à T4, considera-se que a adição de 10% de lodo possa ter causado instabilidade ao compósito pressupondo-se pela presença do teor orgânico no resíduo, mesmo que o percentual de lodo de ETA tenha sido relativamente reduzido comparado ao empregado em T4.

Assim, T4 com proporções equivalentes dos agregados, ambos em 25% em massa cimentícia, conduziu para melhorar a propriedade mecânica, demonstrando resistência levemente superior à T3. Rudžionis *et al.* (2021, p. 103085), associaram em seu estudo que, a depender da incorporação de zeólitas, quedas na resistência podem ser encontradas, em razão do postergamento da fase de hidratação causado quando as zeólitas se fazem presentes em massa cimentícia, provocando maior consumo de água, o que gera limitações para que as etapas reacionais da hidratação ocorram rapidamente.

Ao contrário, à equivalência dos percentuais, verificou-se que decréscimos na resistência ocorrem quando a incorporação do lodo passou de 25% (T4) para dois diferentes acréscimos sendo estes de 40% e 50%, representados pelos tratamentos T5 e T6, em que resultaram 1,37 kN e 1,20 kN, respectivamente. A queda da resistência com a adição de lodo em massa cimentícia foi associada a teores de matéria orgânica presente na composição do resíduo de ETA, conforme (Possan *et al.*, 2024, p. 2611-2623).

Gomes *et al.* (2020, p. 104970) também verificaram queda da resistência, e, neste caso, em 25% para o tempo de cura de 28 dias, para percentuais de lodo acima de 5%, considerando o efeito em razão do atraso da fase de hidratação pelo consumo de água causado pelo resíduo. Deste modo, entende-se que, dentre os percentuais estudados, a aplicação de lodo ETA em massa cimentícia com dosagens acima de 25% de implementação para a formação de compósitos é fortemente dependente das zeólitas como componente complementar, a fim de melhorar as condições de resistência dos adsorventes.

5.3.2 Avaliação da resistência aplicada a face lateral

A superfície lateral, apresentou T1 resistência à força de 3,46 kN, sendo no geral o maior pico de ruptura constatado para ambas as faces lateral e superior, e entre todos os tratamentos avaliados. Diferentemente de T2 em que a superfície superior apresentou resistência considerável, T2 para a face lateral, resultou em valor reduzido de 1,15 kN.

Embora o percentual de zeólitas (50%) tenha sido o mesmo nos compósitos para as diferentes faces de aplicação da força, o valor pode ter sofrido variações em decorrência da área analisada e/ou ainda à distribuição dos agregados no interior dos adsorventes, que, com maior ou menor intensidade de concentração do mineral, resultou em menor resistência à ruptura observada. Posteriormente, a T3 com 1,94 kN, apresentaram regressão para a força, T4, T5 e T6 com valores de 1,28 kN, 1,20 kN e 0,80 kN, respectivamente.

Kocak, Tasci e Kaya (2013, p. 720-727) também verificaram aumento da resistência com a aplicação de maior percentual de zeólita em massa cimentícia. Com 10% de zeólitas houve resistência superior à implementação de 5% aos 56 dias do tempo de cura.

No entanto, ao avaliar a mínima e máxima faixa de implementação do mineral em massa cimentícia à face lateral, de T5 (10% de zeólitas) para T4 (25% zeólitas) e para T2 com 50% zeólitas, obteve-se 0,08 kN e 0,05 kN no aumento da força aplicada, respectivamente. Assim, o aumento de 15% de zeólitas de T5 comparado a T4 juntamente com o complemento de 25% de lodo em T4, resultou no acréscimo de força ao compósito, superior a força de T2, compósito

este, que apresentou predominância do mineral em 50%. Assim, em contrapartida ao que foi relatado por Kocak, Tasci e Kaya (2013, p. 720-727) em que o acréscimo do mineral isolado em massa cimentícia resultou no aumento da força de resistência, no presente estudo constatou-se que o lodo de ETA teve fundamental participação para que juntamente com as zeólitas em um mesmo compósito, pudessem juntos colaborar para obtenção de resistências maiores. Neste contexto, estudos da aplicação isolada de lodo de ETA como agregante em massa cimentícia, a fim de avaliar seu potencial a resistência a compressão, são investigados.

De Oliveira *et al.* (2018, p. 159-168) prepararam compósitos a partir do resíduo, onde puderam constatar resistência inferior à matriz cimentícia padrão, pois, o desempenho mecânico é dependente das propriedades e do comportamento do lodo na massa.

Gomes *et al.* (2022, p. 114463) relataram que 5% e 10% de lodo, em massa, para o tempo de cura em 28 dias revelou percentual de resistência com lodo de ETA inferior as dosagens de 1% e 2% de implementação. De Godoy *et al.* (2020, p. e00329) afirmam que a resistência à compressão foi afetada quando empregado lodo de ETA em massa cimentícia, sendo verificado em seu estudo, que o melhor nível de resistência foi registrado a implementação de 14%.

Neste contexto, nota-se que os resultados obtidos para a face estudada em relação à aplicação da força, ressaltou a importância da combinação dos dois agregados, a fim de proporcionar melhorias na propriedade mecânica do compósito, comparado as suas aplicações de maneira isolada e massa cimentícia.

Na literatura, autores expressam os valores de resistência à compressão em estruturas cimentícias em termos de Mega Pascal (Mpa). A norma 8492/2013 é clara, especificando no item 4.3.2 que, os corpos de prova a serem submetidos à ensaios de resistência a compressão, devem apresentar espessura mínima de 3 mm e superfícies devidamente planas, para que estas, proporcionem perfeito contato entre a superfície de trabalho (prensa) (ABNT, 2013).

Na tentativa de replicar as força obtida em kN para Mpa, considerando a lateral e superior dos compósitos produzidos, verificou-se já para o tratamento T1 (100% cimento) que os valores obtidos para as duas faces testadas, subestimariam os valores comumente apresentados pela literatura, em que massas cimentícias ausente de qualquer tipo de agregado, apresentam valor de tensão próximo a 40 Mpa.

Assim, se para T1 os valores obtidos do cálculo não foram condizentes, compreendeu-se que para os tratamentos que receberam os agregados, a conversão também para Mpa, resultaria em resposta da tensão não representativa. Pressupõem-se, assim, que a configuração geométrica dos compósitos, semelhando-se a um tronco de pirâmide, não favoreceu o contato adequado com a prensa da máquina de resistência, tanto para a face lateral testada, quanto para

a superior, embora esta tenha proporcionado melhor ajuste a prensa, a base inferior não atuou com devida sustentação.

Por esta razão, foram considerados ao presente estudo, apenas os picos de ruptura, ou seja, carga máxima aplicada em kN. Ademais, esta avaliação foi realizada com vistas à comparação entre os tratamentos do presente estudo, de acordo com o comportamento dos diferentes percentuais de lodo e de zeólitas em relação à resistência do composto cimentício. Comparações mais genéricas deste estudo com trabalhos da literatura foram feitas, levando em consideração apenas os efeitos de implementação de diferentes percentuais dos agregados (lodo e zeólitas) em massa cimentícia para a formação de compósitos, e não sendo realizados comparativos de valores de Mpa da literatura com kN.

5.4 Adsorventes em solução de P

Os resultados da concentração de P no equilíbrio (C_e), eficiência (E%) e quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_e), com o uso dos agregados sob diferentes granulometrias e o emprego dos mesmo em diferentes percentuais, estão representados nas Tabelas 10, 11, 12 e 13.

5.4.1 Estudos preliminares - avaliação da granulometria quanto à redução da concentração de P em solução

Os resultados da atuação das granulometrias em pó e grão, referindo-se as siglas lodo pó (LP), lodo grão (LG), zeólitas pó (ZP) e zeólitas grão (ZG) podem ser verificados na Tabela 10.

Tabela 9 - Concentração final de P com emprego de 0,5 g dos agregados lodo e zeólitas de forma independente em solução.

Tratamentos	Concentração de P (mg L^{-1})				
	P0	P25	P50	P75	P100
	Ce (mg L^{-1})				
LG	0,2aA	15,7cB	37,0dB	2,4abA	3,1bA
LP	0,3aA	6,9bA	28,2cA	2,1aA	75,7dB
ZG	0,2aA	23,3bEF	44,4cE	2,7dA	86,2eCD
ZP	0,4aA	25,3bG	49,3cF	2,6dA	84,1eC

Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma coluna não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2024).

De modo geral, avaliando os tratamentos, verificou-se que a aplicação do lodo na condição em pó, em solução de P, proporcionou melhores reduções do adsorvato, como verificado por LP comparado à LG. Em contrapartida, as zeólitas na condição em grão conduziu para obter respostas reduzidas da concentração no equilíbrio, para o tratamento de 25 mg L⁻¹ a 50 mg L⁻¹. Ainda, a única semelhança estatística foi encontrada entre ZG e ZP para a concentração tratada de 75 mg L⁻¹, apresentando médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna com valores de 2,7 mg L⁻¹ e 2,6 mg L⁻¹.

Além disto, embora os valores de remoção de LP tenham sido inferiores a LG, mostrando favorecimento à redução de P (25 a 75 mg L⁻¹) em solução, a escolha da granulometria na condição em grão, pensando em posteriormente aplicação dos compósitos em unidade tipo coluna, seria a mais adequada, minimizando potenciais riscos de entupimento do sistema de tratamento se porventura, o desgaste da estrutura cimentícia viesse a ocorrer, levando à exposição do material agregador, que passaria a compor a água residuária.

Tabela 10 - Concentração no equilíbrio de P (Ce) com os tratamentos com lodo de ETA e zeólitas em conjunto na condição de grão.

Tratamentos	Concentração de P (mg L ⁻¹)				
	P0	P25	P50	P75	P100
	Ce (mg L ⁻¹)				
L10Z40	0,1aA	22,9bEF	42,3cCDE	68,1dD	90,4eE
L20Z30	0,2aA	21,7bCDE	43,8cDE	65,5dC	90,0eE
L25Z25	0,2aA	22,1bDE	42,4cCDE	64,3dBC	85,6eCD
L30Z20	0,2aA	20,3bCD	41,7cCD	63,9dBC	87,4eD
L40Z10	0,1aA	19,5bC	41,0cC	63,0dB	85,3eCD

Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma coluna não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2024).

O teste percentual de implementação dos agregados em solução de P procurou entender o comportamento deles, quando combinados, respeitando a dose máxima de 0,5 g por tratamento. Diferentemente do ocorrido com o emprego dos adsorventes de forma independente, notou-se que na linha para as quatro concentrações de P (P25, P50, P75 e P100), os tratamentos diferenciaram ($p < 0,05$). Ou seja, nenhuma das combinações de materiais reduziu a concentração de fosfato de forma a se obter a mesma concentração final, como ocorreu, por exemplo, com o LG em que para as concentrações P75 e P100 foram observadas concentrações finais estatisticamente equivalentes ($p < 0,05$).

Ao realizar comparativos entre os percentuais, avaliando a coluna de concentração de P tratada, notou-se que para P0, em que não foi adicionado fosfato na solução, independente dos

percentuais de aplicação dos agregados, resultou em concentração semelhante ($p < 0,05$), proveniente do próprio material adsorvente. Para P25, o aumento do lodo de 25% (L25Z25) para 40% (L40Z10), acompanhado do decréscimo de zeólitas, resultou em redução da concentração em $2,6 \text{ mg L}^{-1}$. O mesmo comportamento foi verificado para P50, em que L20Z30 com 20% de lodo para 40% do resíduo de ETA representado por L40Z10, a diferença da redução correspondeu em $2,8 \text{ mg L}^{-1}$. Valor superior aos mencionados foram encontrados às concentrações de P75 e P100, em que $5,1 \text{ mg L}^{-1}$ foi a diferença percentual de L10Z40 para L40Z10 (Tabela 11).

Deste modo, considerou-se que a combinação dos agregados apresentaria viabilidade de aplicação em massa cimentícia, o que auxiliaria para a redução de P em solução quando estabelecido a ordem crescente de lodo 10% para 40%, e decrescente de zeólitas de 40% para 10%, proporcionando elevar em até $5,1 \text{ mg L}^{-1}$ a remoção do adsorvato em solução, ao aplicar de maneira independente os cinco diferentes percentuais de tratamentos.

Para melhor reforçar o nível de aplicabilidade dos agregados, e considerando o acréscimo do resíduo da ETA e decréscimo do mineral zeólitas favoreceu o processo de remoção de P em solução, considerou-se na fase de confecção dos compósitos, implementar mais dois tratamentos acima do limite dos percentuais testados no presente item.

Assim, o comportamento das concentrações de P também puderam ser avaliados quando os agregados passariam a apresentar, ambos, 50% de predominância em massa cimentícia, aplicados de forma independente, estabelecendo os percentuais L50Z0 e L0Z50 compondo os diferentes tratamentos, onde os mesmos, embora não explicitados na Tabela 12, foram aplicados para a confecção dos compósitos referindo-se aos tratamentos T6 e T2.

As diferentes granulometrias de lodo e zeólitas na linha, apresentaram eficiências estatisticamente semelhantes apenas para ZP as concentrações de P25 (0,4%) e P50 (1,5%), ou seja, para as menores concentrações de P do presente estudo, sendo que a atuação da zeólitas, na condição em pó, conduziu a uma mesma eficiência (Tabela 12).

Ao observar a eficiência adquirida na coluna, equivalências foram encontradas para a concentração de P75, nos tratamentos LG, ZG e ZP que exibiram remoção acima de 96%. E LP apresentou remoção superior a 97%, que, apesar de estatisticamente diferente ($p < 0,05$), é similar em termos gerais aos valores observados para os outros materiais (96%).

Para a concentração P100, apenas LG apresentou elevada remoção (96,9%) de fosfato, o que reforça que a aplicação dos adsorventes na condição em grão resultou em considerável resgate do adsorvato.

Tabela 11 - Eficiência dos agregados aplicados de forma independente e em conjunto na remoção das diferentes concentrações de fosfato.

Tratamentos	Concentração de P (mg L ⁻¹)			
	25	50	75	100
	Eficiência (%)			
LG	37,3bE	26,1aD	96,9cC	96,9cF
LP	72,5cF	43,6bE	97,2dC	24,3aE
ZG	6,9aB	11,1abBC	96,4cC	13,8bCD
ZP	0,4aA	1,5aA	96,5cC	15,9bD
L10Z40	9,6bcBC	12,6dBC	2,4aA	6,5abA
L20Z30	14,2bC	9,6aB	6,0aAB	6,8aAB
L25Z25	12,8bC	12,3bBC	7,8aB	11,4abBCD
L30Z20	19,6cD	13,8bBC	8,4aB	9,6abBC
L40Z10	23,0cD	15,4bC	9,6aB	11,7abBCD

Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma coluna não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2024).

No teste dos percentuais de implementação, diversos pares de média foram encontrados com semelhança estatística, sendo estes, entre L20Z30 (14,2%) e L25Z25 (12,8%); para L30Z20 (19,6%) e L40Z10 (23,0%), ambos para P25 e o tratamento L40Z10 com a mesma sigla para tratar P50. Na concentração P50 tal semelhança foi observada entre os tratamentos L25Z25 (12,3%) e L30Z20 (13,8%). E para as concentrações P75 (L25Z25, Z30Z20, L40Z10); e P100 novamente os tratamentos L25Z25 e L40Z10 resultaram em equivalência das médias ($p < 0,05$) (Tabela 12).

Observações quanto aos tratamentos percentuais que apareceram com maior frequência em semelhança as médias, L25Z25 e L40Z10 se sobressaíram em relação a L20Z30 e L30Z20. Outro ponto notável, com ressalvas de algumas variabilidades de eficiência encontradas as concentrações de P tratadas, observou-se que na coluna, especificamente para P25, P50 e P75, a partir do tratamento L25Z25 até L40Z10 a eficiência apresentou-se de forma crescente, o que levou a compreensão que, esta faixa de combinação dos agregados, apresentaria favorecimento para tratar até P75, e para concentração superior, haveria tendência de estabilidade no sistema, como bem notado em P100 com 11,4% e 11,7% de remoção.

Tabela 12 - Quantidade adsorvida de fosfato no equilíbrio com o uso dos agregados e combinações em diferentes concentrações em solução.

Tratamentos	Concentração de P (mg L ⁻¹)			
	P25	P50	P75	P100
	Qe (mg g ⁻¹)			
LG	0,93aE	1,30bD	7,26cC	9,69dG
LP	1,81aF	2,18bE	7,29cC	2,43dF
ZG	0,17aAB	0,56bBC	7,23cC	1,38dDE
ZP	0,01aA	0,07aA	7,24cC	1,59cE
L10Z40	0,24aABC	0,61bBC	0,16aA	0,62bA
L20Z30	0,36aBCD	0,46abB	0,42aAB	0,66bAB
L25Z25	0,32aBCD	0,60bBC	0,54abB	1,10cC
L30Z20	0,50aCD	0,67aBC	0,58aB	0,92bBC
L40Z10	0,58aD	0,74aC	0,67bB	1,13bCD

Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma coluna não diferiram entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2024).

Na Tabela 13 constatou-se igualdade das médias adsorvidas para P75 entre os quatro tratamentos que utilizaram os materiais de forma isolada (LG, LP, ZG e ZP), independentemente da forma, se grão ou em pó, alcançando cerca de 7,2 mg g⁻¹. Com destaque para a granulometria em grão, em que para tratar 100 mg L⁻¹ de P o valor de 9,69 mg g⁻¹ revelou-se como o máximo potencial do lodo de ETA para adsorção quando comparado a todos os outros tratamentos (p<0,05).

Para os percentuais de implementação dos agregados, encontrou-se médias estatisticamente iguais entre L20Z30 e L25Z25 para P25 e L10Z40 e L25Z25 para P50. Com destaque para concentração de P75, em que apresentou aumento progressivo do Qe do tratamento L10Z40 a L40Z10, apesar da semelhança (p>0,05) para os valores observados para as maiores concentrações de lodo, o que se assemelhou à concentração P100.

De modo geral, para as diferentes concentrações de lodo e zeólitas, notou-se que as maiores concentrações de fosfato e quantidades de lodo na mistura proporcionaram a maior adsorção de fosfato, alcançando em torno de 1 mg g⁻¹. Esse comportamento foi considerado como favorável ao processo adsorptivo, pois proporcionou melhor aproveitamento do resíduo de ETA, uma vez que possibilita aumentar as proporções de implementação do mesmo em massa cimentícia.

Comportamento semelhante foi observado no estudo de Deng *et al.* (2018, p. 149-178) em que a capacidade de adsorção aumentou à medida que houve acréscimo da concentração

inicial de P de 5 mg L^{-1} para 35 mg L^{-1} , o que resultou em quantidades adsorvidas de $0,2 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,4 \text{ mg g}^{-1}$ com o emprego de lodo de ETA. Fato semelhante foi notificado também por Li *et al.* (2019, p. 189 – 198) quando a concentração passou de 1 mg L^{-1} ($0,1 \text{ mg g}^{-1}$) para 30 mg L^{-1} ($0,5 \text{ mg g}^{-1}$) de P, sendo associado este comportamento, a afinidade da composição cimentícia com a molécula de fosfato em solução. Castellar et al. (2019, p. 1442) verificaram que no tratamento de 10 mg L^{-1} de P houve remoção de 1 mg g^{-1} , e para 20 mg L^{-1} de P a condição de remoção apresentou-se levemente acima de $1,5 \text{ mg g}^{-1}$.

Diante dos resultados apresentados, compreendeu-se que a condição no equilíbrio, concentração de P remanescente e eficiência, a partir da implementação dos agregados em massa cimentícia, no qual passariam a estar envolvidos pelo ligante cimento e resguardados do contato direto com a solução, a condição do sistema adsorativo (sólido- líquido) poderia apresentar-se com comportamento distinto do verificado no presente item. No entanto, o estudo preliminar foi de extrema importância para o critério de escolha quanto a granulometria de aplicação, bem como definição dos tratamentos para a confecção dos compósitos, em que para melhor entendimento do comportamento dos três materiais em conjunto, estudo cinéticos e isotérmicos puderam ser avaliados posteriormente.

5.5 Cinética dos ensaios de adsorção de P em solução pelos compósitos cimentícios

Na Tabela 14 está apresentada a taxa de adsorção ao longo do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato e os resultados dos ensaios cinéticos realizados para os tratamentos com os respectivos percentuais de cimento, lodo e zeólitas, T2 (50%, 0%, 50%); T4 (50%, 25%, 25%) e T6 (50%, 50%, 0%). Dentre a gama de tratamentos confeccionados no presente trabalho, os compósitos destes tratamentos foram escolhidos, a fim de melhor representar pelo tratamento T2 o efeito da predominância do mineral zeólitas, T4 com percentual igualitário de zeólitas e lodo e T6 com predominância de lodo, quanto aos efeitos da redução de 100 mg L^{-1} de P, como concentração máxima aplicada no experimento sob agitação de 70 rpm.

Tabela 13 - Cinética de adsorção de fosfato em solução por diferentes compósitos cimentícios confeccionados com lodo de ETA e zeólitas para tratar a concentração de 100 mg L⁻¹ de P.

Tratamento	Tempo (min)	Ce (mg L ⁻¹)	Eficiência (%)	Qe (mg g ⁻¹)
	0	0	0	0
	15	64,31	35,6	0,064
T2	30	56,40	43,6	0,076
Cimento – 50%	60	25,68	74,3	0,127
Lodo – 0%	90	25,41	74,5	0,122
Zeólitas – 50%	150	21,85	78,1	0,109
	240	0,29	99,7	0,139
	480	0,06	99,9	0,140
	0	0	0	0
	15	67,34	32,6	0,045
T4	30	54,42	45,5	0,063
Cimento – 50%	60	55,07	44,9	0,063
Lodo – 25%	90	36,01	63,9	0,087
Zeólitas – 25%	150	22,99	77,0	0,110
	240	15,00	85,0	0,112
	480	5,94	94,0	0,123
	0	0	0	0
	15	59,46	40,5	0,057
T6	30	60,39	39,6	0,056
Cimento – 50%	60	30,26	69,7	0,109
Lodo – 50%	90	44,54	55,4	0,090
Zeólitas – 0%	150	4,64	95,3	0,154
	240	0,17	99,8	0,150
	480	0,00	100,0	0,164

Tempo em minutos (min); Concentração de fosfato em equilíbrio (Ce); Eficiência de remoção (E%); Capacidade de adsorção de fosfato (Qe) em função do tempo de contato em minutos para os ensaios cinéticos em solução de fosfato de 100 mg L⁻¹.

Fonte: Da autora (2024)

Observou-se que o tempo mínimo de contato para eficácia satisfatória ao processo adsorptivo ocorreu quando o tempo alcançou 150 min (2,5 h), em que houve redução na concentração inicial de 100 mg L⁻¹ de P para os três tratamentos (T2, T4 e T6). Nesse intervalo de tempo, os tratamentos T2 e T4 demonstraram eficiências semelhantes, alcançando 78,1% (0,109 mg g⁻¹) e 77,1% (0,110 mg g⁻¹), respectivamente. Para T6, a condição de equilíbrio apresentou desempenho superior aos tratamentos mencionados, exibindo 0,154 mg g⁻¹ e eficiência de 95,4% (Tabela 14).

Relatada a condição de equilíbrio em mg g⁻¹ do adsorvente, juntamente com as respectivas eficiências alcançadas para o tempo de 150 min, avaliou-se o acréscimo do tempo de contato para 240 min e 480 min. Observou-se que ambos os tratamentos apresentaram

aumento de remoção, passando do estágio I, em que os sítios dos adsorventes se encontravam em total disponibilidade até o estágio III, compreendido pelo equilíbrio adsorptivo com o preenchimento de todas os sítios de adsorção pelo adsorvato. Neste contexto, alcançou-se 85,1% a 100%, em que a capacidade adsorptiva para este intervalo variou de 0,112 mg g⁻¹ a 0,164 mg g⁻¹.

Em um comparativo ao desempenho do processo adsorptivo utilizando o cimento de Portland composto por escória empregado no presente estudo, com tempo de contato de 6 horas, Yu *et al.* (2024, p. 15637–15646) obtiveram redução de 85% da concentração de 100 mg L⁻¹ de P em solução.

Reis *et al.* (2020, p. 120416) obtiveram com o emprego de substrato cimentício em solução de P, um alcance do equilíbrio adsorptivo no tempo de 132 min (2 h e 20 min), exibindo remoção de 50%. Acima do tempo de 480 min da presente pesquisa, os autores Deng e Wheatley (2018, p. 357) obtiveram como tempo de equilíbrio 720 min, para a adsorção de P em compósitos, alcançando 93% de eficácia.

A fim de avaliar os mecanismos de adsorção de P, os dados experimentais foram submetidos aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudosegunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula. Na Tabela 15 estão descritos os parâmetros dos modelos cinéticos, bem como os coeficientes de determinação (R²) e soma dos quadrados dos erros, dos tratamentos T2, T4 e T6, bem como o ajuste dos dados experimentais aos modelos testados estão representados nas Figuras 7, 8 e 9.

Tabela 14 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção ajustados aos dados experimentais de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.

Tratamento	Modelo	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²	ERRSQ
T2	PPO	K ₁ : 0,0374	S _e : 0,1301	0,9436	9,0 x10 ⁻⁴
	PSO	K ₂ : 0,3552	S _e : 0,1443	0,9485	8,0 x10 ⁻⁴
	Elovich	α: 0,0370	β: 45,0442	0,9270	1,2 x10 ⁻³
T4	PPO	K ₁ : 0,0189	S _e : 0,1153	0,9367	8,0 x10 ⁻⁴
	PSO	K ₂ : 0,1945	S _e : 0,1305	0,9544	4,0 x10 ⁻⁴
	Elovich	α: 0,0081	β: 39,4560	0,9663	4,0 x10 ⁻⁴
T6	PPO	K ₁ : 0,0156	S _e : 0,1584	0,9299	1,8 x10 ⁻³
	PSO	K ₂ : 0,1049	S _e : 0,1834	0,9370	1,5 x10 ⁻³
	Elovich	α: 0,0070	β: 25,7572	0,9315	1,6 x10 ⁻³

em que: PPO: Pseudoprimeira ordem; PSO: pseudo-segunda ordem; R²: Coeficiente de determinação; ERRSQ: Soma dos quadrados dos erros; concentração inicial de fosfato: 100 mg L⁻¹; K₁: min⁻¹; K₂: mg g⁻¹ min⁻¹; S_e (mg g⁻¹); α (mg g⁻¹ min⁻¹); β (mg g⁻¹),

Fonte: Da autora (2024)

A avaliação do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos foi realizada a partir da observação dos valores da menor soma quadrada do erro (ERRSQ), seguido do coeficiente de determinação (R²). Os dados do tratamento T2 (R² = 0,94; ERRSQ = 8,0 x10⁻⁴) e T6 (R² = 0,93; ERRSQ = 1,5 x10⁻³), apresentaram melhor ajuste ao modelo de PSO. Entretanto, para o tratamento T4, os modelos de PSO e Elovich apresentaram ERRSQ equivalentes de 4,0 x10⁻⁴ (Tabela 15).

Deste modo, considerou-se como fator de diferenciação entre os dois modelos o valor resultante do coeficiente de determinação (PSO: R² = 0,95; Elovich: R² = 0,96), estabelecendo assim que modelo de Elovich demonstrou melhor adaptação para este tratamento. Ajustes da adsorção de P ao modelo de PPO foram semelhante ao observado por Almanassra *et al.*, (2021, p. 128211) com o uso de biochar, em que indicam que o processo adsorptivo foi regido por fisissorção.

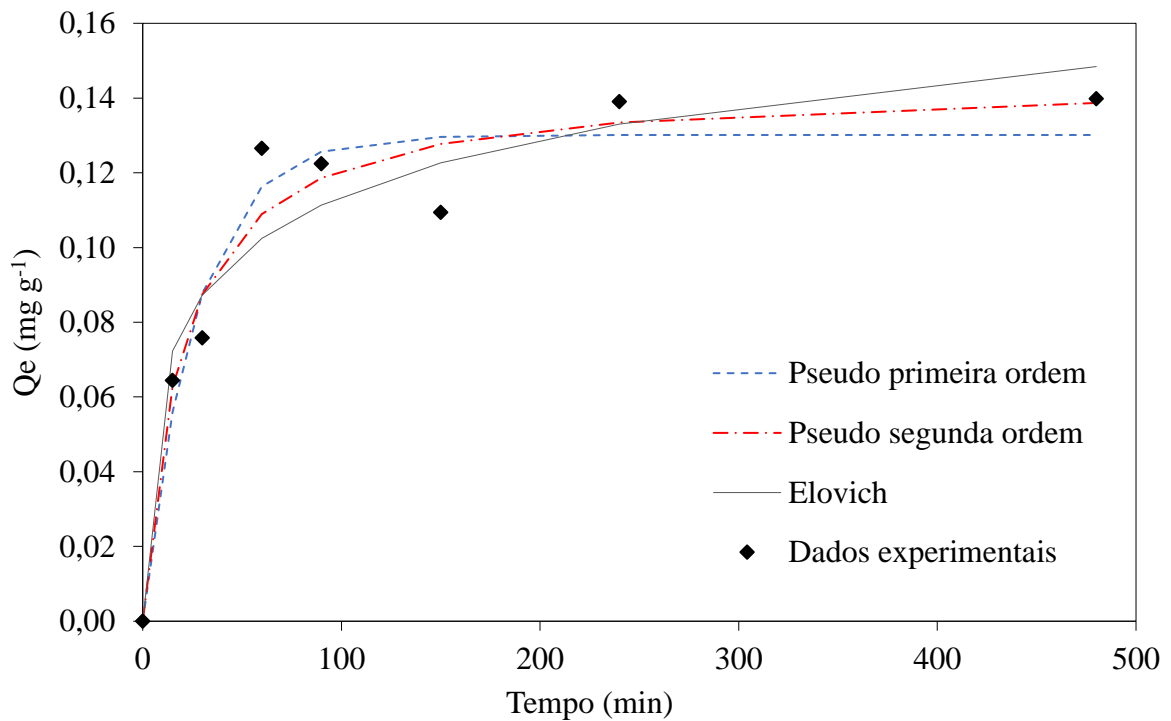
No estudo de Yu *et al.* (2024, p. 15637–15646), em que se utilizou o mesmo tipo de cimento do presente trabalho, foi observado que o modelo de PSO colaborou com melhor ajuste apontando a ocorrência de quimissorção. Da mesma forma, Cheng *et al.* (2018, p. 572-581) relataram que o processo de adsorção de P com o substrato cimentício gerado teve melhor adequação ao modelo cinético de PSO, suspeitando-se também a ocorrência de quimissorção.

Vale destacar que, embora os autores tenham feito associações à ocorrência de quimissorção no processo adsorptivo de P, em razão do bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de PSO, as menções devem ser ponderadas, pois características como, reações

exotérmicas com acréscimos da temperatura, atuação de forças de valência, com a formação de ligação química podem colaborar para prever a ocorrência da quimissorção (Agboola; Benson, 2021, p. 678574; Salen, 2022).

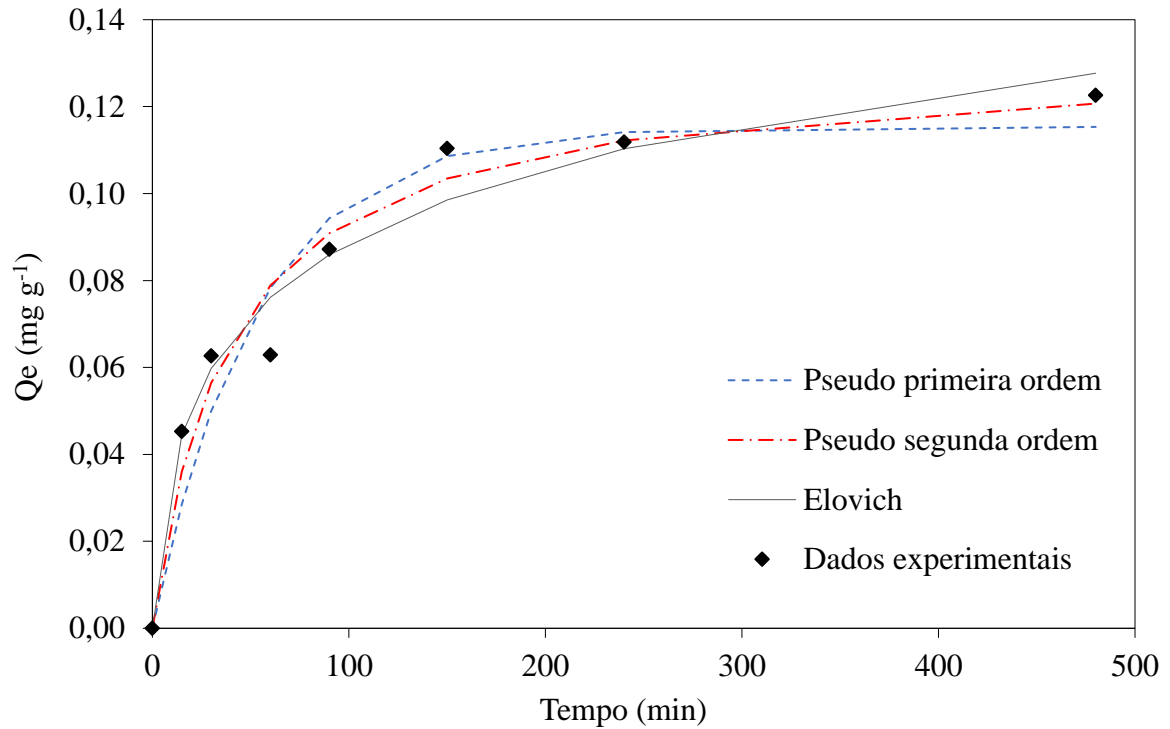
Schott et al. (2021, p. 392- 401) apontam que a aplicação de métodos de análises, a exemplo da transformada de Fourier (FTIR), auxilia como método complementar para pressupor o mecanismo atuante no processo adsorptivo, associando a fisiossorção ou quimissorção. Assim, FTIR foi realizado para o presente estudo auxiliando investigação.

Figura 7 - Cinética de adsorção do tratamento T2 e ajuste dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich aos dados para remoção de P em solução.



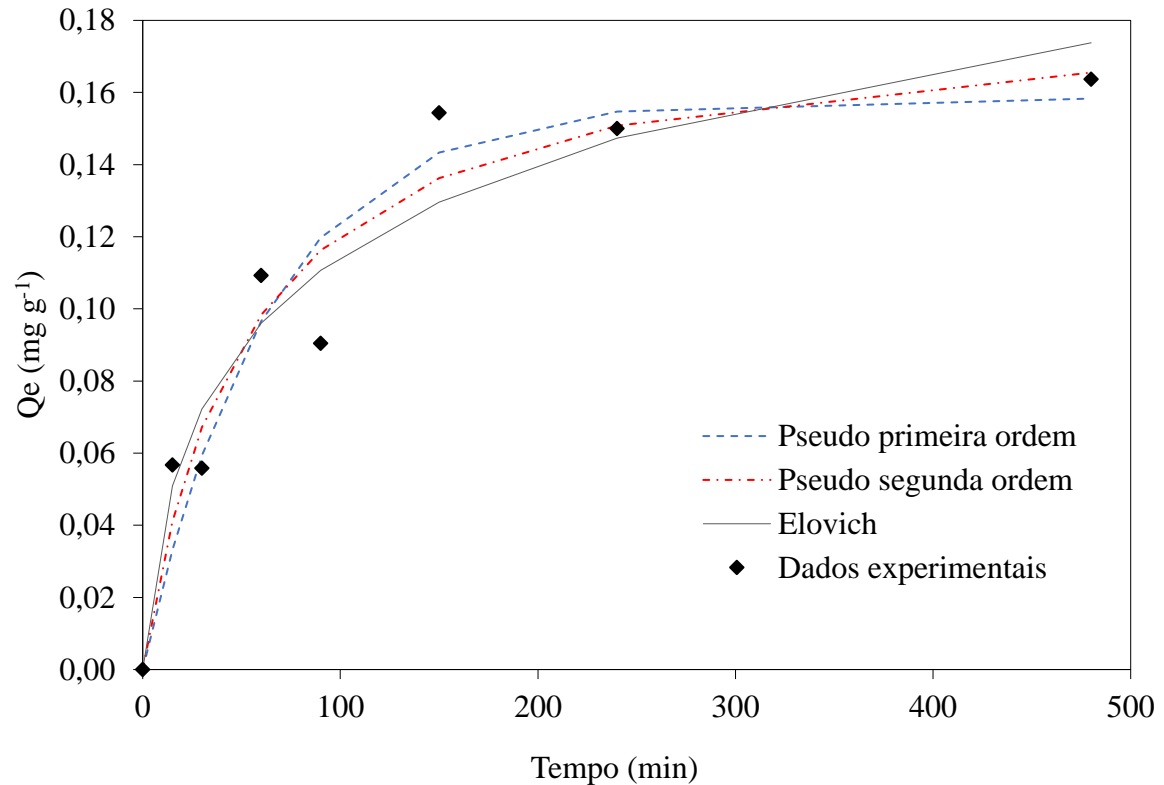
Fonte: Da autora (2024).

Figura 8 - Cinética de adsorção do tratamento T4 e ajuste dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich aos dados para remoção de P em solução de P.



Fonte: Da autora (2024).

Figura 9 - Cinética de adsorção do tratamento T6 e ajuste dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich aos dados para remoção de P em solução de P.



Fonte: Da autora (2024).

Observou-se a rápida adsorção aos tempos iniciais de 15 min e 30 min, onde a inclinação da reta em um primeiro momento mostrou-se acentuada. Segundo Reis *et al.* (2020, p. 120416), o fato pode ser explicado pela atuação dos sítios de adsorção, que estão susceptíveis para receber a espécie de fosfato em superfície do compósito cimentício. O autor ainda complementa que, em um segundo estágio adsorptivo, ocorre a saturação parcial dos sítios, finalizando com a fase três, caracterizada como platô, onde a condição de equilíbrio é estabelecida no sistema em virtude da saturação dos sítios do adsorvente.

No presente experimento, o segundo estágio foi identificado nos tratamentos T2, T4 e T6 entre os tempos de 60 a 150 min; 90 a 150 min; e 60 a 90 e 150 min, respectivamente. E o platô, foi constatado em ambos os tratamentos entre 240 min e 480 min.

Outro ponto a destacar, diferentemente das linhas que representam os modelos de PPO e PSO, ficou evidente que a linha referente ao modelo de Elovich, embora tenha apresentado bom ajuste ao tratamento T6, de forma geral para todos os tratamentos, não demonstrou estabilidade completa do processo adsorptivo ao tempo de 480 min. Assim, a partir do comportamento deste modelo, infere-se que os compósitos ainda estariam susceptíveis para adsorção de P, pelo próprio comportamento apresentado pela curva, após atingir 480 min, e em acréscimos a este tempo e em específico a este modelo, pressupõem-se que a estabilidade viria a ocorrer de forma vagarosa, no entanto, conduziria a visualização do total equilíbrio adsorptivo.

Ademais, a distribuição dos pontos experimentais apresentados nas Figuras 7 a 9 foram observadas quanto a sua disposição de acordo com os tratamentos aplicados a cinética. Os mesmos estiveram distribuídos lado a lado para alguns tempos em específico. Tal configuração foi consistente para o T2 (60 min, 90 min e 150 min); T4 (30 min e 60 min) e T6 (15 min a 90 min).

Inferiu-se que a irregularidade dos pontos dos dados experimentais, observada para os tratamentos, foi em razão da heterogeneidade da superfície (ns) apresentada pelos compósitos e/ou comportamento da difusão intraporo, principalmente tratando-se de dois agregados compondo um mesmo compósito, no qual podem apresentar resistência difusivas distintas. Os fatores associados puderam ser mais bem compreendidos nos estudos isotérmicos do presente estudo.

Na Tabela 16 estão os dados aplicados ao modelo de difusão intrapartícula aos tratamentos T2, T4 e T6, bem como as Figuras 10, 11 e 12 o comportamento das retas apresentadas pelo modelo.

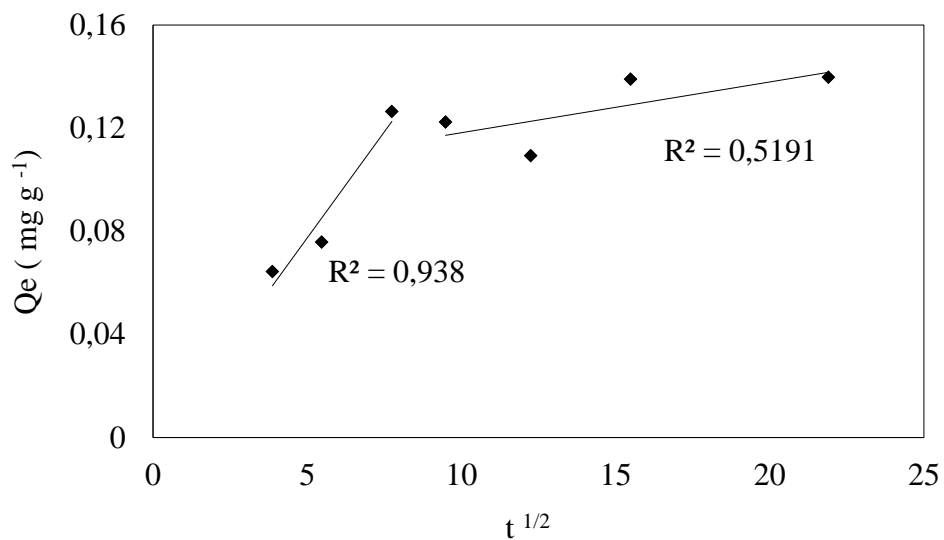
Tabela 15 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula ajustados aos dados obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.

Tratamento	Modelo	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²	ERRSQ
T2	Difusão intrapartícula	Kd ₁ : 0,015	C ₁ : 0,000	0,93	1,4 x 10 ⁻⁴
		Kd ₂ : 0,002	C ₂ : 0,084	0,51	2,4 x 10 ⁻⁴
Kd ₁ : 0,006		C ₁ : 0,021	0,85	1,2 x 10 ⁻⁴	
Kd ₂ : 0,001		C ₂ : 0,093	0,95	4,4 x 10 ⁻⁶	
T6		Kd ₁ : 0,013	C ₁ : 0,000	0,81	3,5 x 10 ⁻⁴
		Kd ₂ : 0,004	C ₂ : 0,070	0,56	1,4 x 10 ⁻³

em que: R²: Coeficiente de determinação; ERRSQ: Soma dos quadrados dos erros K_d (mg g⁻¹ min^{0,5}); C constante relacionada com a resistência à difusão (mg g⁻¹)

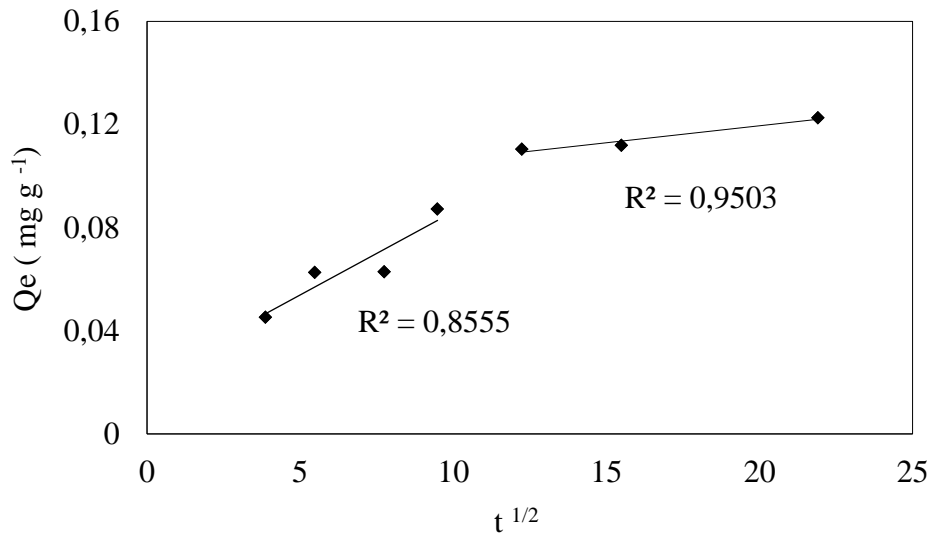
Fonte: Da autora (2024).

Figura 10 -Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com os respectivos percentuais de cimento, lodo e zeólitas 50%, 0%, 50% (T2).



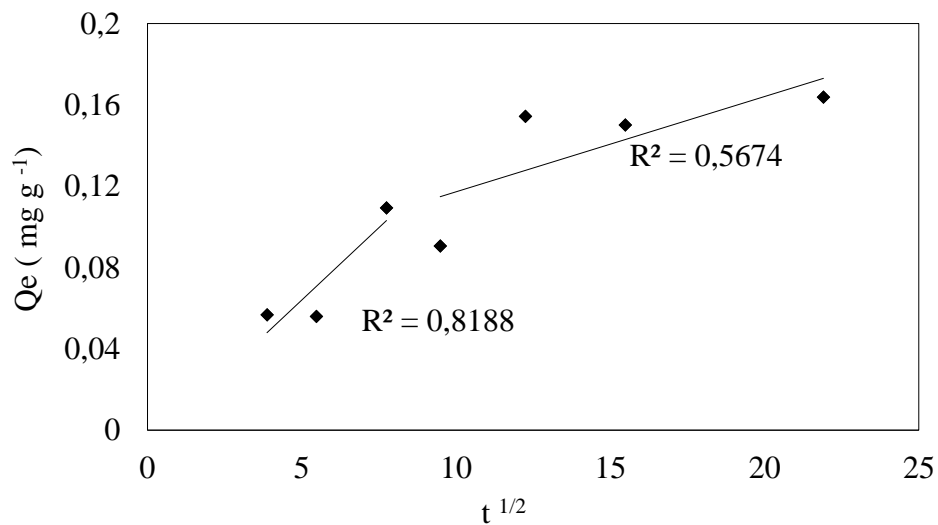
Fonte: Da autora (2024).

Figura 11 - Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com os respectivos percentuais de cimento, lodo e zeólitas 50%, 25%, 25% (T4).



Fonte: Da autora (2024).

Figura 12 - Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com os respectivos percentuais de cimento, lodo e zeólitas 50%, 50%, 0% (T6).



Fonte: Da autora (2024).

Por meio do modelo de difusão intrapartícula, notou-se que dois estágios de adsorção puderam ser definidos para os tratamentos T2, T4 e T6 de forma independente. Estes estágios contemplaram o que é esperado em estudos adsorptivos, aplicando-se modelo de difusão intrapartícula, em que as etapas difusão externa (estágio I), interna (estágio II) e adsorção nos sítios ativos (estágio III) podem ser compreendidas (Wang; Guo, 2022).

As constantes de difusão (K_d) foram relativamente próximas em T2 ($K_{d1} = 0,015 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e T6 ($K_{d1} = 0,013 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$), demonstrando que os compósitos (T2), constituídos internamente de 50% de zeólitas e T6 com 50% de lodo, apresentaram, em um primeiro momento, difusão superficial da espécie de P consideravelmente rápida, ocorrendo nos primeiros 60 min.

Ao avaliar o tratamento T4, com $K_{d1} = 0,006 \text{ mg g}^{-1}$ apresentou valor menor comparado aos demais tratamentos. Embora a adsorção para este tratamento tenha necessitado de 30 minutos a mais que o tempo observado para T2 e T6, para que o processo adsorptivo intra-poro no primeiro estágio sofresse conclusão.

Quanto às retas formadas, os tratamentos T2 e T6 apresentaram no primeiro estágio retas com inclinação acentuadas, diferentemente do que foi observado para T4 em que se mostrou de forma moderada. Neste contexto, o ajuste dos dados experimentais de modo geral, levou a coeficientes de determinação em intervalos de $0,81 \geq R^2 \leq 0,93$ para o primeiro estágio. No segundo estágio, foram obtidos valores de K_{d2} menores que K_{d1} , indicando que nesta etapa, a espécie de P foi adsorvida de forma lenta e gradual, em razão da ocupação parcial dos sítios de adsorção no primeiro estágio.

A constante de resistência à difusão (C) apresentou, para todos os tratamentos, valores de C_1 inferiores a C_2 . Este comportamento não permitiu que as retas apresentadas interceptassem a origem. Assim, a difusão intrapartícula não se limitou a ser a única etapa da adsorção (Ofomaja; Naidoo; Pholosi, 2020, p. 39 – 55). Wang e Guo (2022) ainda reforçam que, para esta condição, a etapa adsorptiva é controlada por múltiplos processos.

Neste contexto, a resistência a difusão em C_2 prosseguiu-se na seguinte ordem; T4 (0,093) > T2 (0,084) > T6 (0,070). Pholosi, Naidoo e Ofomaja (2020, p. 39 – 55) apontam que valores de C elevados podem indicar atuação mais intensa da camada limite na etapa de adsorção externa ao adsorvente. Pressupõem-se assim, que os compósitos T2 e T6 apresentaram menor resistência difusiva, para que a molécula de fosfato pudesse transpor a camada limite, quando comparado a resistência exibida no segundo estágio para T4. Esta observação da resistência, está em consonância com o que já notificado previamente em T4, especificamente ao acréscimo do tempo sofrido por este tratamento para o primeiro estágio, em que, subsequentemente, o segundo estágio por C_2 foi impactado.

Embora T4 tenha revelado sutil diferença no valor de resistência à difusão no segundo estágio (C_2) em comparação a T2 e T6, ainda assim, ele se destacou com $R^2 = 0,95$ sendo este coeficiente consideravelmente maior que T2 e T6, em que se mantiveram na faixa entre 0,51 e

0,56. Além disso, T4 foi o tratamento no qual, de modo geral, a aplicação ao modelo de difusão intrapartícula apresentou menor ERRSQ ($4,4 \times 10^{-6}$).

Comparando-se os três tratamentos, a aplicação de T4 em processo adsorptivos de P, demonstrou que a atuação de dois adsorventes ambos de em percentual igualitário, constituindo um mesmo compósito, conduziram para obter resultados satisfatórios na remoção de P, representado pelos dois estágios analisados.

5.6 Estudos isotérmicos de adsorção de P em solução pelos compósitos cimentícios

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados das concentrações iniciais e de equilíbrio, bem como as eficiências com seus respectivos desvios padrão. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente $27,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios de adsorção de P em solução de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.

Tratamento	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Qe (mg g ⁻¹)	E méd (%)	Desv. E
T1	25	0,17	0,033	99,3	0,328
T2		0,01	0,039	99,9	0,015
T3		0,02	0,032	99,9	0,111
T4		0,08	0,035	99,7	0,231
T5		0,30	0,036	98,8	0,929
T6		0,04	0,042	99,8	0,023
T1	50	0,05	0,070	99,8	0,052
T2		0,27	0,069	99,4	0,559
T3		0,02	0,066	99,9	0,039
T4		0,02	0,072	99,9	0,005
T5		0,19	0,072	99,6	0,261
T6		0,09	0,074	99,8	0,165
T1	75	6,43	0,093	91,4	14,383
T2		0,03	0,119	99,9	0,038
T3		0,06	0,105	99,9	0,164
T4		9,55	0,094	87,2	8,223
T5		3,57	0,100	95,2	4,036
T6		0,03	0,112	99,9	0,005
T1	100	29,61	0,092	70,3	15,818
T2		0,13	0,138	99,8	0,145
T3		0,06	0,137	99,9	0,047
T4		8,76	0,131	91,2	8,607
T5		18,74	0,118	81,2	17,821
T6		2,79	0,169	97,2	1,681

Ci: Concentração inicial de P (mg L⁻¹); Ce: Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹); Qe: Capacidade de adsorção de P (mg g⁻¹); E med: Eficiência média de remoção (%); Desv. E: Desvio padrão da eficiência.

Fonte: Da autora (2024).

O T1, compósito composto de 100% de cimento, contribuiu com a redução do P em solução, o que foi mais evidente nas menores concentrações (P25 e P50). Menores reduções foram observadas para P75 e P100. Porém, ainda assim, os valores encontrados podem ser considerados satisfatórios em razão da elevada concentração de P inicialmente tratada. Assim, infere-se que para todos os tratamentos, a própria estrutura do cimento corrobora para proporcionar remoção da espécie química de maneira satisfatória.

Notou-se ainda que, com base na concentração remanescente de P em solução, o compósito T2 submetido às diferentes concentrações, foi o que desempenhou melhor capacidade de remoção comparado aos demais tratamentos, especialmente nas concentrações testadas de P25 (C_e : 0,01 mg L⁻¹) e P75 (C_e : 0,03 mg L⁻¹). Entretanto, não se verificou tendência de aumento ou diminuição de adsorção de P em relação ao quantitativo dos diferentes materiais utilizados e da concentração de P utilizada.

No T3 houve redução da concentração inicial de P25 e P50, o que resultou em valor equivalente de C_e (0,02 mg L⁻¹). Para P75 e P100 o mesmo comportamento foi observado, em que a concentração de equilíbrio, foi de 0,06 mg g⁻¹. Neste contexto, 40% de zeólitas com acréscimo de 10% de lodo em massa cimentícia, apresentaram capacidade considerável no resgate da espécie química, mostrando-se vantajosos ao processo de adsorção para todas as concentrações de P estudadas.

O tratamento T4, manteve proximidade nos valores de C_e , para as concentrações mais baixas de P, P25 (C_e : 0,08 mg L⁻¹) e P50 (C_e : 0,02 mg L⁻¹). Em contrapartida, para P75 (C_e : 9,55 mg L⁻¹) e P100 (C_e : 8,76 mg L⁻¹) o comportamento do compósito com 25% de lodo e de zeólitas, apesar dos maiores valores remanescentes, conduziram para consideráveis remoções de P em até 50 mg L⁻¹.

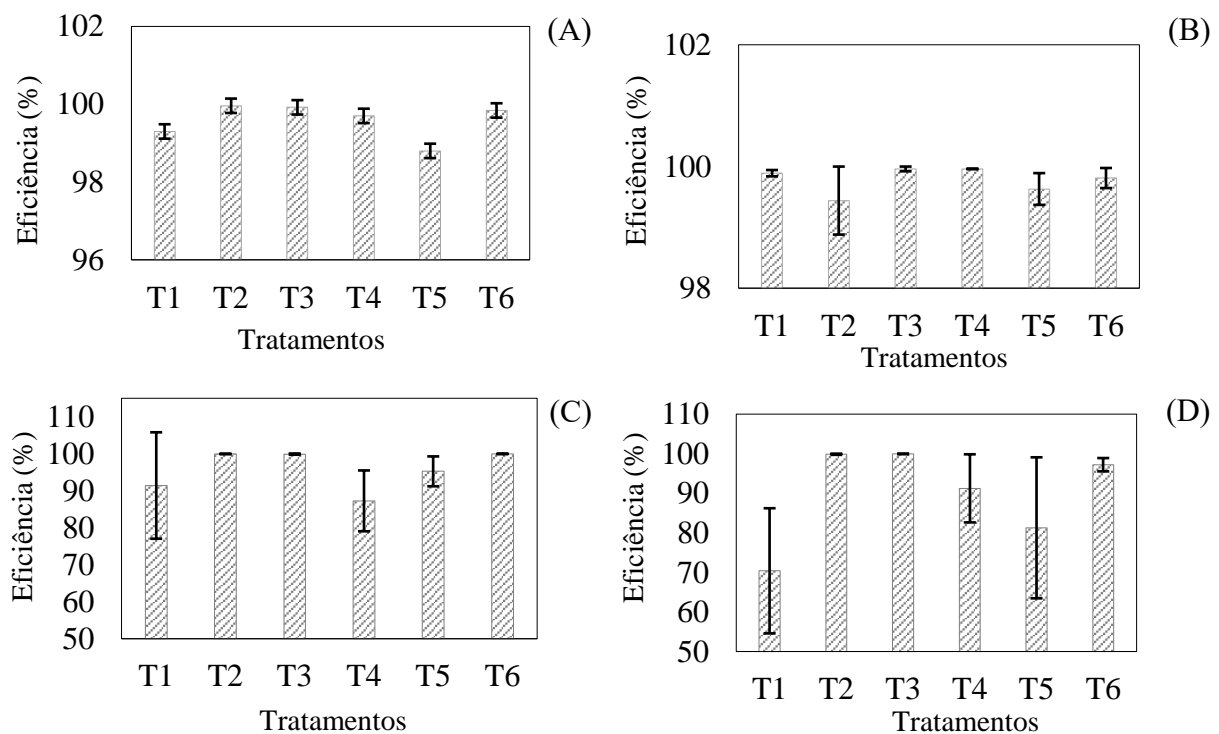
O mesmo comportamento foi observado em T5, onde a combinação dos agregados lodo e zeólitas em 40% e 10%, respectivamente, apresentou redução menos intensa para a maior concentração de P (100 mg L⁻¹), restando como concentração de equilíbrio 18,74 mg L⁻¹. No entanto, embora o valor tenha sido superior aos outros C_e de T5 nas concentrações de P25 a P75, ainda assim, a condição de equilíbrio alcançada, foi considerada como relevante para o processo adsorativo.

Neste contexto, pressupõem-se como possível explicação ao comportamento apresentado, para tratar a máxima concentração de P (100 mg L⁻¹) pode ter ocorrido pela atuação de dois agregados compondo um mesmo compósito ou ainda de acordo com Marchon *et al.* (2018), os aditivos químicos contidos no cimento podem conferir a superfície do cimento, sensibilidade para processos de adsorção causando uma possível adsorção competitiva.

Ao avaliar T6, composto este com 50% de lodo em predominância, a suposição pôde ser fortificada, pois diferentemente do ocorrido em T5 para P100, em T6 a condição do equilíbrio alcançou valor $2,79 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, valor reduzido comparado a T5, quando o agregado zeólitas não esteve presente no composto.

De modo geral, o emprego de compostos cimentícios para o tratamento de águas que apresentem concentrações de P de 25 mg L^{-1} a 100 mg L^{-1} , promoveu remoção de P em solução. Ao avaliar os resultados de eficiência para as cinco concentrações de P que receberam os compostos como tratamento, poucos valores, diferentemente da ordem de 90%, foram encontrados. Assim, a aplicação do desvio padrão amostral às médias da eficiência, proporcionou melhor esclarecimento podendo ser visualizado na Tabela 18 e por meio da Figura 13.

Figura 13 – Eficiência de remoção e desvio padrão da média com os compostos para as concentrações de 25 mg L^{-1} (A), 50 mg L^{-1} (B), 75 mg L^{-1} (C) e 100 mg L^{-1} de P (D).



Fonte: Da autora (2024).

Na (Figura 13), os eixos das ordenadas não foram padronizado no valor máximo de 100%, em razão da melhor visibilidade e observações das diferenças das barras dos erros. Em geral, observou-se para as menores concentrações de P (P25 e P50) que as barras dos erros, referente

a cada tratamento com percentuais distintos dos agregados lodo e zeólitas, apresentaram diferenciações mínimas, ocorrendo um ou outro ressaltado das barras de desvio para alguns tratamentos em específico, tais como em P25 para os tratamentos T1, T4 e T5 e em P50 nos tratamentos T2, T5 e T6. Estas variações podem estar associadas às baixas concentrações de P testadas, em razão de melhor interatividade da molécula de P com os adsorventes cimentícios, proporcionando menor instabilidade no desvio padrão amostral. Ainda, o fator precisão experimental, embora que mínimo, pode ter sido contribuinte para acrescentar flutuações no parâmetro estatístico avaliado.

Barras de desvios mais acentuadas foram notadas para as maiores concentrações de P (P75 e P100), em que os compósitos do T1 apresentaram desvio padrão amostral relativamente próximos de 14,4 e 15,8, respectivamente. Ademais, para as referidas concentrações, T4 apresentou-se com valores de 8,2 e 8,6, e T5 4,0 e 17,8, respectivamente.

Embora os erros tenham sido similares, as eficiências resultantes do processo foram distintas para as concentrações P75 e P100 que exibiram em T1 - 91,4%; 70,4%, T4 - 87,3%; 91,2% e T5 - 95,2%; 81,3%, respectivamente chamando atenção ao ocorrido. Novamente compreendeu-se que, ao submeter as concentrações mais altas de P do presente estudo ao tratamento com os compósitos T1 (100% cimento), T4 (25%lodo e 25% zeólitas) e T5 (40% lodo e 10% zeólitas), mínimas instabilidades puderam ser encontradas como notificado pelo desvio padrão, como bem demonstrado pela eficiência, o processo adsorptivo não sofreu interferências.

Embora obtidas eficiências relevantes de remoção de P, destaca-se a necessidade de compreender o processo de adsorção de forma mais aprofundada, ressaltando a importância de aplicação de métodos que expliquem o comportamento dos compósitos para as diferentes concentrações de P. Para isto, buscou-se empregar os resultados obtidos a modelos isotérmicos de adsorção, mencionados na metodologia. No entanto, a não adequação dos dados experimentais aos modelos foi constatada.

Em um estudo de adsorção realizado por Myers, Cabrera-Codony e Valverde (2023, p. 123660), foi verificada falha na adequação dos dados experimentais a diversos modelos de isoterma testados, alegando o ocorrido em virtude de diferentes mecanismos atuantes em materiais adsorptivos, no qual podem demonstrar incapacidade de representar com precisão os dados experimentais, pois em geral, os modelos de adsorção são regidos por intervalos de aplicabilidade.

Nesta perspectiva, pressupõe-se que a não adaptação aos modelos isotérmicos pode ser explicada ao considerar os compósitos com geometria semelhante a um tronco de pirâmide

foram empregados inteiros nesta fase do processo, podendo ter propiciado área adsortiva reduzida. No entanto, embora não tenha ocorrido a adaptação aos modelos de isotermas, o processo adsortivo apresentou considerável redução de P, como bem apresentado pelos resultados da condição de equilíbrio e eficiência, em que para todos os tratamentos apresentou-se na ordem de 99%. Deste modo, pressupõem-se que os resultados da considerável redução de P a todos os tratamentos, embora não adaptável aos modelos de isotermas, esteve associado a interação dos íons de PO_4^{3-} com os componentes químicos do cimento bem como do lodo e das zeólitas, em que pelo desgaste do compósito na etapa de agitação, promoveu interação favorável para a efetividade do processo adsortivo.

O Q_e , apresentou-se com faixa $0,032 \text{ mg g}^{-1}$ a $0,16 \text{ mg g}^{-1}$ ao tratamento com os compósitos de T1 a T6 a todas as quatro concentrações de P. No entanto, visto que os modelos de isotermas não foram adaptáveis, a realização de discussões do Q_e embasadas apenas nos valores obtidos seria equivocada, pois os pressupostos dos modelos isotérmicos adsortivos auxiliam para melhor compreensão do comportamento dos dados experimentais. Neste contexto, buscou-se alternativas à adaptação aos modelos de isotermas, a fim de compreender os mecanismos de adsorção envolvidos no processo adsortivo.

5.7 Estudos isotérmicos de adsorção de P em solução pelos compósitos cimentícios desestruturados

O mecanismo adsortivo foi possível de ser compreendido a partir da adaptação metodológica para obtenção dos dados cinéticos e ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Para a adaptação, três compósitos de cada tratamento foram desintegrados, conduzindo seguidamente ao processo de peneiramento e obtendo a condição de 2 mm como granulometria final do material. Na Tabela 18 estão apresentados os resultados da eficiência e capacidade de adsorção (Q_e) de P em solução, sob diferentes concentrações iniciais (C_i), bem como as concentrações de equilíbrio (C_e). As Figuras 14 a 19 apresentam os ajustes aos modelos mencionados.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de adsorção de P em solução de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas após o processo de desintegração.

Tratamento	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Qe (mg g ⁻¹)	E méd (%)
T1	25	0,84	1,45	96,6
	50	1,12	2,93	97,7
	75	0,85	4,45	98,8
	100	63,23	2,21	36,7
T2	25	4,40	1,24	82,4
	50	20,76	1,75	58,4
	75	47,53	1,65	36,6
	100	73,72	1,58	26,28
T3	25	3,89	1,27	84,4
	50	24,88	1,51	50,2
	75	50,80	1,45	32,2
	100	74,28	1,54	25,7
T4	25	5,18	1,19	79,2
	50	26,26	1,42	47,4
	75	46,18	1,73	38,4
	100	72,76	1,63	27,2
T5	25	0,55	1,47	97,8
	50	18,88	1,87	62,2
	75	38,23	2,21	49,0
	100	67,22	1,97	32,7
T6	25	1,10	1,43	95,5
	50	15,22	2,09	69,5
	75	37,18	2,27	50,4
	100	58,88	2,47	41,1

Ci: Concentração inicial de P (mg L⁻¹); Ce: Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹); Qe: Capacidade de adsorção de P (mg g⁻¹); E med: Eficiência média de remoção (%).

Fonte: Da autora (2024).

De maneira geral, para todos os tratamentos, foi notável que a eficiência do processo adsorptivo foi reduzida à medida que houve o aumento da concentração de P, ocorrido, possivelmente, pela ocupação dos sítios ativos presente nos compósitos de T1 a T6 pelo elemento P e, conseqüentemente, havendo um decréscimo da disponibilidade destes para a adsorção. Realizou-se comparativos dos resultados alcançados entre cada concentração de P ao receberem de forma independente os diferentes compósitos como tratamento, verificando a quantidade adsorvida no equilíbrio e eficiência.

Para a concentração de 25 mg L⁻¹, eficiências consideráveis foram observadas para T1 com 1,45 mg g⁻¹ (96,6%). Acompanhando em proximidade com 1,47 mg g⁻¹ e 1,43 mg g⁻¹ para a mesma concentração, os tratamentos T5 e T6, exibiram 97,8 % e 95,6% respectivamente.

Neste contexto, a estrutura do compósito constituída 100% de cimento (T1), apresentou potencial para a adsorção de P em solução, comparado aos tratamentos T5 e T6 com predominância do lodo da ETA. Os tratamentos T2 e T3, com predominância de zeólitas, mantiveram proximidade para a concentração de P avaliada, com 82,4% e 84,4% de eficiência, apresentando quantidade adsorvida no equilíbrio de 1,24 mg g⁻¹ e 1,27 mg g⁻¹ respectivamente.

Todos os tratamentos mostraram resultados satisfatórios para a remoção de P em água com até 25 mg L⁻¹ do nutriente, independente da predominância de lodo e/ou zeólitas na formação do compósito.

Para 50 mg L⁻¹ de P, os tratamentos T2 com 58,5 % (1,75 mg g⁻¹) e T3 50,2 % (1,51 mg g⁻¹) apresentaram valores de eficiência relativamente próximos. Embora ambos os tratamentos tiveram a predominância de zeólitas, T3 com adição de 10% de lodo resultou em leve decréscimo da eficácia. Para esta concentração, valor próximo foi encontrado no estudo de Roni, Adnan e Hamdan (2019, p. 1-5) em que ao avaliarem a remoção de P em solução, empregando adsorventes a base de cimento, obtiveram 66,2% de eficiência.

A concentração P75 apresentou eficiência na ordem de 30% para T2, T3 e T4, embora a quantidade adsorvida no equilíbrio tenha apresentado variações de 1,65 mg g⁻¹, 1,45 mg g⁻¹ e 1,73 mg g⁻¹, respectivamente. Em comparação de T2 e T3, embora a predominância de zeólitas tenha sido presente nos dois compósitos, o acréscimo de 10% de lodo em T3, novamente levou à redução na eficiência comparado a T2 passando de 36,6% para 32,3%. Porém, em T4, com percentuais dos adsorventes lodo e zeólitas igualitário, apresentou maior eficiência nesta comparação com cerca de 38,4%.

Para a concentração de 100 mg L⁻¹ de P, a eficiência manteve-se progressiva para os tratamentos T3 (25,7%), T4 (27,2%), T5 (32, 8%) e T6 (41,1%). Os resultados indicaram que o acréscimo de 10% de lodo em massa cimentícia até sua implementação em 50%, para tratar a máxima concentração de P do presente estudo, favoreceu o processo adsorativo. Em T1, para a dada concentração mencionada, verificou-se proximidade da eficiência com o tratamento T5 em que 36,8% de remoção, mostrou, ainda, que compósitos ausentes dos agregados também apresentam potencial para o resgate da espécie química. A razão para tal comportamento de T1 pode estar associada à própria porosidade oferecida pela estrutura do cimento.

Feitas as comparações das concentrações, os parâmetros dos modelos de isotermas foram capazes de melhor explicar, em termos adsorativos, o desempenho dos compósitos adsorventes quando submetidos a diferentes concentrações de P.

Na Tabela (19) estão os parâmetros das isotermas bem como os coeficientes de determinação (R^2) e soma dos quadrados dos erros, quando os modelos de isotermas foram aplicados aos dados experimentais de todos os tratamentos.

Tabela 18 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção ajustados aos dados experimentais de adsorção de fosfato em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas após o processo de desintegração.

Tratamento	Modelo	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R^2	ERRSQ
T1	Freundlich	Kf: 3,571	n: 2,191	-	0,94	4,725
	Langmuir	K_L : 0,145	q_m : 22,143	-	0,99	$5,71 \times 10^{-1}$
	Sips	K_s : 0,168	ns: 1,163	$q_{m\acute{a}x}$: 22,14	0,99	$8,5 \times 10^{-1}$
T2	Freundlich	Kf: 1,201	n: 12,423	-	0,96	$2,4 \times 10^{-2}$
	Langmuir	K_L : 0,662	q_m : 1,716	-	0,98	$1,1 \times 10^{-2}$
	Sips	K_s : 0,359	ns: 0,542	$q_{m\acute{a}x}$: 1,71	0,98	$1,7 \times 10^{-2}$
T3	Freundlich	Kf: 1,191	n: 16,941	-	0,99	$2,6 \times 10^{-2}$
	Langmuir	K_L : 1,280	q_m : 1,527	-	0,99	$1,5 \times 10^{-3}$
	Sips	K_s : 0,003	ns: 0,185	$q_{m\acute{a}x}$: 1,50	0,90	$2,1 \times 10^{-3}$
T4	Freundlich	Kf: 0,954	n: 7,430	-	0,98	$8,0 \times 10^{-3}$
	Langmuir	K_L : 0,432	q_m : 1,690	-	0,98	$1,0 \times 10^{-2}$
	Sips	K_s : 0,507	ns: 3,310	$q_{m\acute{a}x}$: 2,597	0,98	$1,2 \times 10^{-2}$
T5	Freundlich	Kf: 1,550	n: 13,831	-	0,98	$1,8 \times 10^{-2}$
	Langmuir	K_L : 4,726	q_m : 2,031	-	0,98	$1,9 \times 10^{-2}$
	Sips	K_s : 2,125	ns: 3,013	$q_{m\acute{a}x}$: 2,30	0,98	$2,6 \times 10^{-2}$
T6	Freundlich	Kf: 1,423	n: 7,461	-	0,994	$3,5 \times 10^{-3}$
	Langmuir	K_L : 1,372	q_m : 2,343	-	0,923	$4,6 \times 10^{-2}$
	Sips	K_s : 0,432	ns: 4,417	$q_{m\acute{a}x}$: 4,674	0,994	$3,3 \times 10^{-3}$

Em que: K_s : Constante de capacidade de adsorção de Sips; Kf: Constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1}$); K_L : Constante de Langmuir (L g^{-1}); n: Intensidade da adsorção ns: Constante de heterogeneidade da superfície; R^2 : Coeficientes de determinação; ERRSQ: Soma dos quadrados dos erros.

Fonte: Da autora (2024).

Segundo Myers, Cabrera-Codony e Valverde (2023, p. 123660) avaliar o ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais apenas pelo coeficiente de determinação (R^2), torna a avaliação equivocada, pois em alguns casos, embora R^2 apresente valores consideráveis, ainda assim, os dados podem apresentar ajuste ruim. Acrescentam ainda que, a combinação dos fatores soma quadrada do erro (ERRSQ) e R^2 colaboram para melhor interpretação do processo adsorptivo.

Deste modo, realizou-se a avaliação do ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais a partir da observação em um primeiro momento dos valores da menor soma quadrada do erro (ERRSQ), seguido do coeficiente de determinação (R^2). O modelo de Langmuir apresentou menor erro a T1, T2 e T3, comparado aos outros tratamentos, e R^2 entre

(0,98 e 0,99). E o modelo de Freundlich apresentou melhor adaptação a T4 e T5 ambos com (R^2 : 0,98) e para T6, menor ERRSQ foi observado para o modelo de Sips apresentando R^2 de 0,98. Embora o erro e R^2 sejam importantes avaliações aos ajustes aos dados experimentais, buscou-se avaliar a capacidade dos adsorventes para os respectivos modelos de isotermas. O desempenho dos ajustes ao modelo de Sips, referente a quantidade máxima adsorvida, seguiu a ordem dos tratamentos $T1 > T6 > T4 > T5 > T2 > T3$.

Comparando os tratamentos com base na capacidade máxima de adsorção por Sips, o parâmetro $q_{m\acute{a}x}$ em T1 (100% de cimento) alcançou o valor de $22,14 \text{ mg g}^{-1}$, destacando-se com melhor desempenho quanto ao potencial de adsorção de P em solução. Considerou-se que apenas a porosidade apresentada pelo cimento resultou em remoção da espécie química de forma considerável. Valor próximo a faixa de $20,0 \text{ mg g}^{-1}$ foi obtido por Dos Reis *et al.* (2020, p. 103605) com $24,4 \text{ mg g}^{-1}$. Seguidamente, T6 (50% de lodo) alcançou o valor de $4,67 \text{ mg g}^{-1}$. Capacidade máxima adsorvida de P em compósito cimentício foi também observada para o modelo de Sips com $4,01 \text{ mg g}^{-1}$ (Kuhn *et al.*, 2023, p. 109284).

Para o tratamento T4, em o compósito recebeu lodo e zeólitas de forma igualitária, ambos com 25% em massa cimentícia, foi registrada $2,59 \text{ mg g}^{-1}$. E para T5, compósito que apresentou predominância de lodo em 40% em complemento com 10% de zeólitas, adquiriu capacidade adsorvida de $2,30 \text{ mg g}^{-1}$, ou seja, a redução do lodo e o acréscimo de zeólitas para este tratamento comparado a T4, provocou leve redução na capacidade adsorvida.

Em T2 (50% zeólitas) e T3 (40% zeólitas e acréscimo de 10% de lodo), foram os tratamentos que exibiram quantidade adsorvida por Sips reduzida comparado aos demais compósitos, sendo $1,71 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,50 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. O fato pode ser explicado pelo próprio pressuposto do modelo de Sips, considerando que T3 com a adição de lodo em 10% no compósito comparado a T2 com 0% do resíduo de ETA, colaborou para menor homogeneidade comparado a T2.

De modo geral, o modelo de Sips foi o que apresentou melhor previsibilidade de ajuste aos dados experimentais, pois este é dotado de três parâmetros, ao contrário de Langmuir e Freundlich, em que ambos os modelos apenas dois parâmetros são apresentados (Wang; Guo, 2020). Ainda, o modelo de Sips pode aproximar-se de Langmuir ou Freundlich em sistemas adsorvivos que apresentam altas concentrações do adsorvato.

O modelo, apresenta ainda, a constante de heterogeneidade da superfície (n_s), em que próximos ou igual a 1, pode bem explicar a isoterma de Langmuir, com a formação de monocamada e homogeneidade de superfície, e em contrapartida, para baixas concentrações do

adsorvato, o modelo de Sips apresenta melhor observação a Freundlich (De Araújo *et al.*, 2020, p. 123399; Moreira; Lebron; Santos, 2020, p. 100041).

A partir da análise da constante de superfície (n_s) apresentada por Sips, os tratamentos T2 e T3 mantiveram valores de n_s inferiores a 1, sendo 0,542 e 0,185, respectivamente. Neste contexto, os tratamentos T2 de composição do agregado zeólitas em 50% e T3 em 40% de zeólitas com acréscimo de 10% de lodo, apresentaram homogeneidade relevante, comparado aos demais tratamentos. De Araújo *et al.* (2020, p. 123399) indicam que para este caso, a disponibilidade de sítios ocorre de forma definida nos adsorventes, o que pode estar relacionada a maior homogeneidade da zeólitas, e apresentam energias equivalentes, conduzindo a uma adsorção irreversível. Ainda complementam que, embora haja a formação da monocamada, o adsorvato de interesse ocupa apenas um sítio adsorativo no qual interações do mesmo com moléculas da vizinhança, não ocorrem. Ademais, Wang e Guo (2020) mencionam que 50% desta camada é ocupada em um primeiro momento do estágio adsorativo.

Os tratamentos T4, T5 e T6 exibiram valores de n_s 3,31, 3,01 e 4,41, respectivamente, indicando melhor simplificação do modelo de Sips à Freundlich, representando maior heterogeneidade de superfície nestes compósitos, que pode ser atribuída à heterogeneidade do lodo, comparado à zeólita.

Embora Sips seja explicativo dos modelos em conjunto de Langmuir e Freundlich, cada modelo de forma independente apresenta características únicas, capazes de proporcionar melhor entendimento dos mecanismos adsorativos ocorridos a material adsorvente. Neste contexto, interpretações mais aprofundadas da adsorção de P, acerca de parâmetros apresentados por Freundlich e Langmuir, puderam ser realizadas.

Segundo Al-Ghouti e Da'ana (2020) o modelo de Freundlich é bem adaptável para descrever a heterogeneidade dos adsorventes, adotando a razão $1/n$ no qual pode revelar o quão favorável ($0 < 1/n < 1$) ou desfavorável ($1/n > 1$) é a heterogeneidade superficial dos sítios de adsorção. Nesta perspectiva, avaliando a razão $1/n$ para Freundlich, estabeleceu-se a ordem da maior à menor heterogeneidade segundo o modelo, como sendo T1 (0,47), T4 e T6 ambos com $1/n$ (0,13) > T2 (0,080) > T5 (0,072) > T3 (0,059). De modo geral, compreendeu-se que, para todos os tratamentos, a condição de heterogeneidade apresentada pelo modelo, mostrou-se favorável com $1/n$ entre 0 e 1. O favorecimento com valores de $0,1 < 1/n < 0,5$ pelo modelo de Freundlich, também foi percebido no estudo de Liu *et al.* (2020, p. 10766-10777), relatando que adsorventes cimentícios apresentam-se adequados para promover a remoção de P em solução.

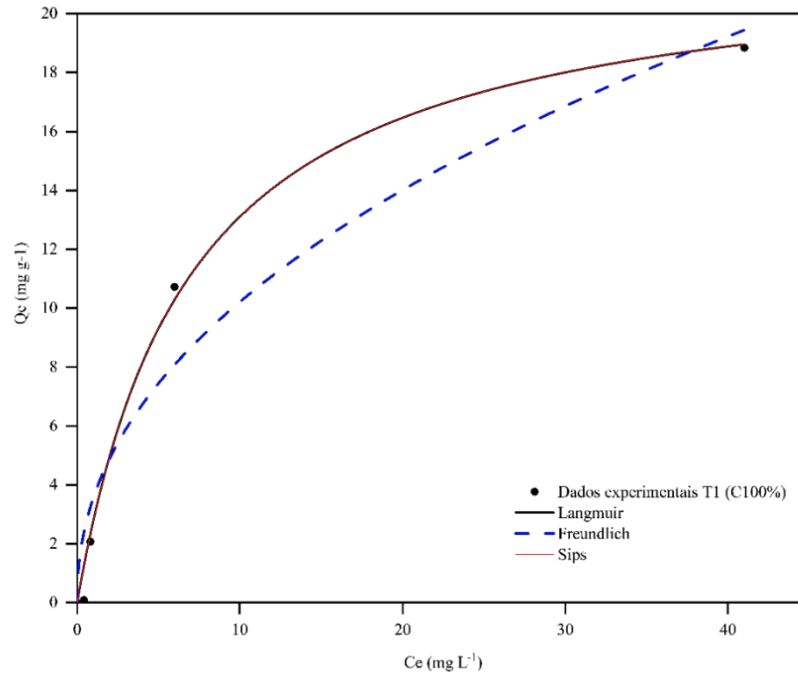
Em Langmuir, a capacidade máxima (q_m) foi observada para T1 com $22,14 \text{ mg g}^{-1}$ seguido por T6 ($2,34 \text{ mg g}^{-1}$) > T5 ($2,03 \text{ mg g}^{-1}$) > T2 ($1,71 \text{ mg g}^{-1}$), T4 > ($1,69 \text{ mg g}^{-1}$) e T3 > ($1,52 \text{ mg g}^{-1}$). Deste modo, a estrutura do compósito com 100% de cimento (T1), mostrou-se com considerável capacidade de adsorção. Diferentemente de T1, os demais compósitos conduziram para capacidades reduzidas apresentadas pelo modelo.

Por Langmuir, K_L apresentou-se em ordem crescente para T5 (4,72) > T6 (1,37) > T3 (1,28) > T2 (0,66) > T4 (0,432) > T1 (0,14). Maiores valores de K_L indicam afinidade favorável da molécula de adsorvato que se mostra fortemente atraída em direção à área superficial do adsorvente (Raganati *et al.* 2018, p. 540-552). Assim, observou-se favorecimento da espécie de fosfato pela área superficial dos compósitos, susceptível a adsorção aos tratamentos, inicialmente com predominância de lodo, representado por T5 (40%) e T6 (50%) seguido dos tratamentos com elevado percentual de implementação de zeólitas T3 (40%) e T2 (50%) e menor favorecimento encontrado quando os agregados passaram a estar em equilíbrio percentual nos compósitos (T4) e na ausência desses em T1.

O modelo de Langmuir, também pode ser avaliado pela constante adimensional ou conhecido como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (RL) (Raganati *et al.* 2018, p. 540-552). Este fator, considera a concentração inicial de P do sistema e o valor de K_L , em que juntos, retratam o quão favorável é a reação, em que $RL > 1$ (Desfavorável), $RL = 1$ (Linear), $0 < RL < 1$ (Favorável), $RL = 0$ (Irreversível).

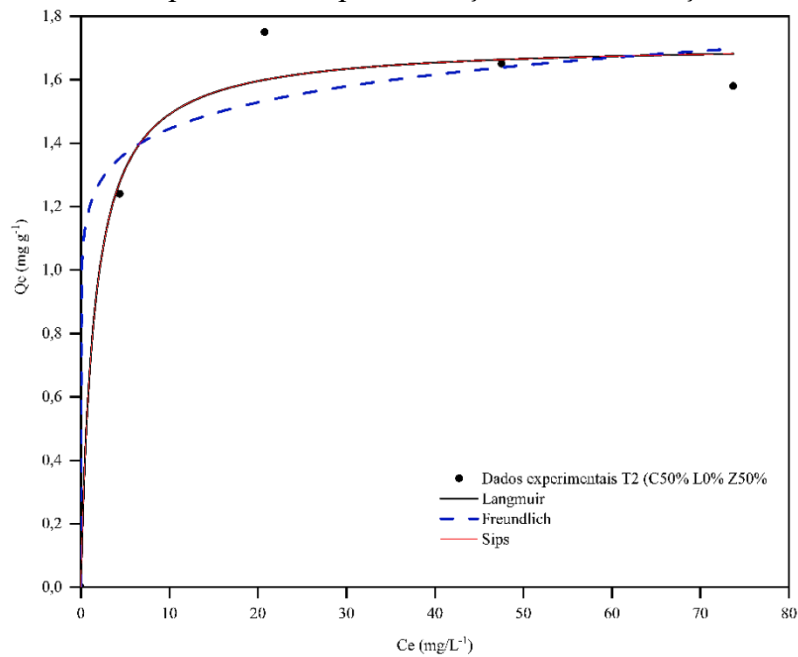
Os valores médios de RL foram para T1 (0,099), T2 (0,030), T3 (0,015), T4 e T6 ambos com 0,045, T5 (0,034). Constatou-se maior favorecimento da reação entre o adsorvato e adsorvente para todos os tratamentos aplicados às quatro concentrações de P. Stromer, Woodbury e Williams (2018, p. 912 – 920) constaram em seu estudo que além do RL mostrar-se favorável, o aumento da concentração inicial propiciou decréscimo nos valores de RL. O mesmo comportamento foi notado na presente pesquisa, em que dentre de cada tratamento o aumento de P25 para P100 resultou em redução de R_L - T1 (0,216; 0,065), T2 (0,057; 0,015), T3 (0,030; 0,008), T4 (0,085; 0,023), T5 (0,030; 0,008), T6 (0,085; 0,023). Assim, foi verificado que a adsorção foi mais favorável principalmente para a máxima concentração de P testada.

Figura 14 - Isotherma de adsorção do tratamento T1 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.



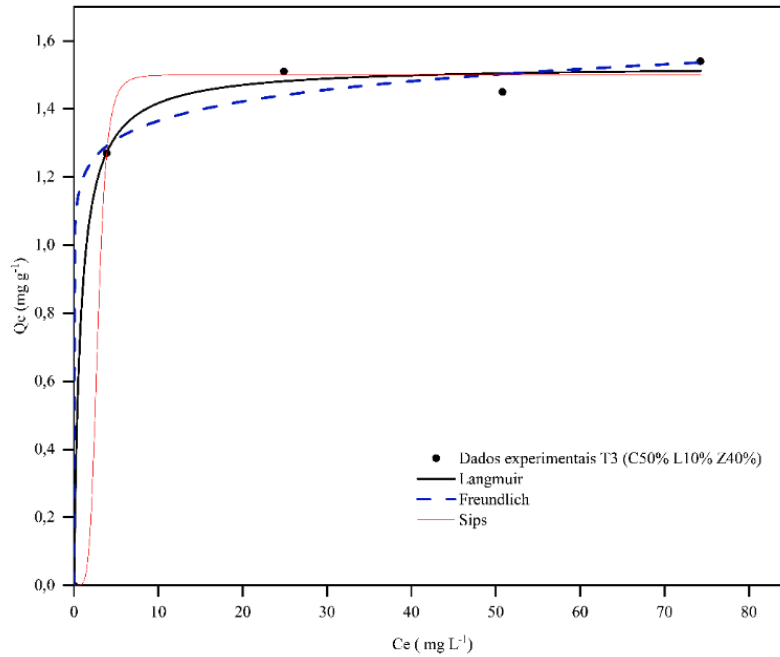
Fonte: Da autora (2024).

Figura 15 - Isotherma de adsorção do tratamento T2 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.



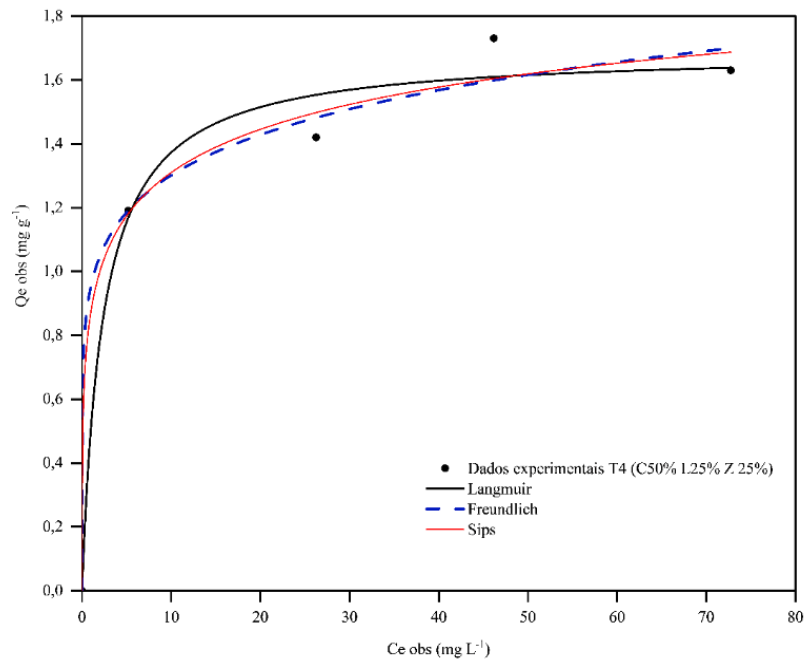
Fonte: Da autora (2024).

Figura 16 - Isoterma de adsorção do tratamento T3 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.



Fonte: Da autora (2024).

Figura 17- Isoterma de adsorção do tratamento T4 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.



Fonte: Da autora (2024).

Figura 18 - Isoterma de adsorção do tratamento T5 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.

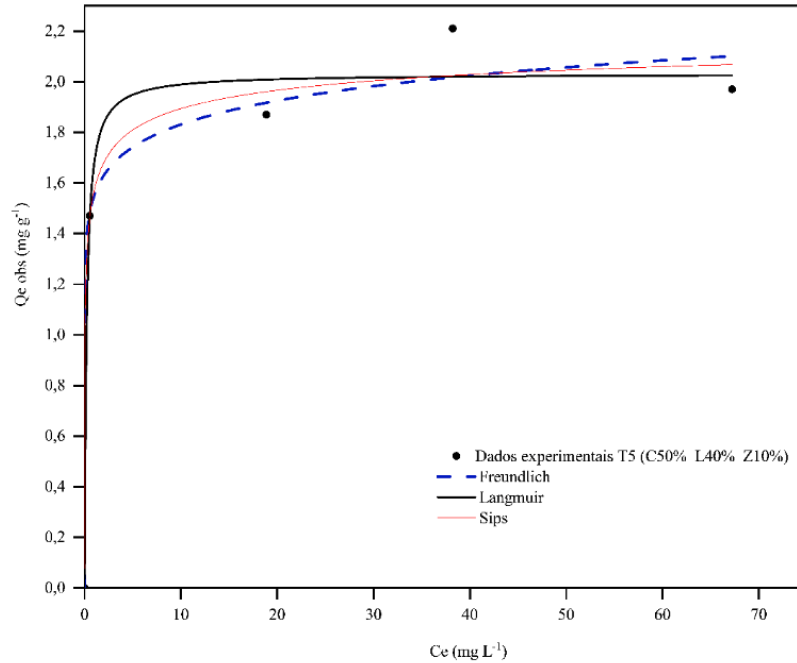
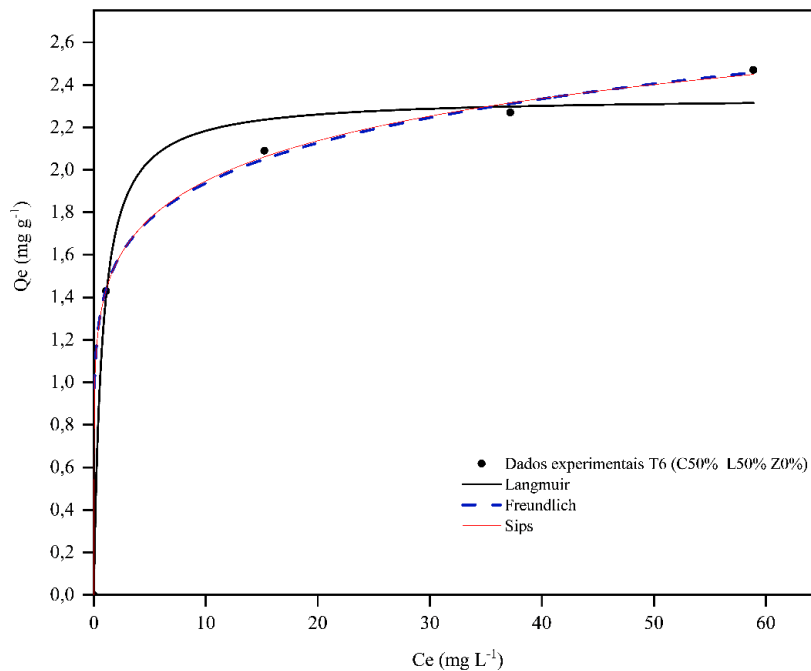


Figura 19 - Isoterma de adsorção do tratamento T6 e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados para remoção de P em solução.



Após a obtenção dos modelos aplicados das isotermas, e a partir do comportamento gráfico destes, foi possível avaliar o comportamento da interação adsorvente-adsorvato. Assim, de acordo com Rahman *et al.* (2019, p. 4565) a União Internacional de Química Pura e Aplicada

(IUPAC) apresenta oito tipos de isotermas capazes de se ajustar a dados experimentais em estudos de adsorção. Dentre os modelos, apresenta-se o tipo I, com comportamento côncavo no eixo relativo das ordenadas (Ehiomogue; Ahuchaogu; Ahaneku, 2021). Com base no que é apresentado pela literatura, ao avaliar as curvas geradas para os seis tratamentos com os compósitos sob diferentes concentrações de P, ambos se assemelharam ao tipo I.

Em geral, isotermas deste modelo comumente são encontradas descrevendo adsorventes microporosos, nos quais a adsorção é conduzida principalmente pela formação de monocamadas (Rahman *et al.*, 2019, p. 4565). Consolidado a superfícies de sólidos microporosos, a condução do processo adsorptivo é fortemente dependente do volume de microporos, que se mostram acessíveis a molécula do adsorvato (Muttakin *et al.*, 2018, p. 795-805). Isto explica o fato da rápida adsorção inicial em tempos reduzidos, como notificado na cinética de adsorção do presente estudo, podendo ser associado à predominância de microporosidade nos compósitos confeccionados, tendendo à saturação dos poros pelo adsorvato no estágio inicial em virtude da formação da monocamada.

Kalam *et al.* (2021, p. 32342-32348) menciona as formas de isotermas, que podem ser encontradas em categorias tipo L (Langmuir), S (Tipo S) e LS (platô duplo). Os autores complementam que a categoria tipo L pode ser comumente encontrada para soluções diluídas e quando o processo adsorptivo gera a formação monomolecular, representado pelo modelo de Langmuir. Al-Ghouti e Da'ana (2020) reforçam que o tipo L representado por Langmuir, exibe o platô horizontal ao final do processo adsorptivo. E a curvatura tipo S, suave inclinação inicialmente é encontrada, seguido de acentuada progressão da curva, e Ls exibe platô duplos.

Neste contexto, os compósitos em solução reconhecidos como integrante do sistema sólido/líquido, levaram a formação de curvas classificadas do tipo I, e de categoria tipo forma L, podendo ser representada pelo modelo de Langmuir.

5.8 Avaliação do pH no processo de adsorção

5.8.1 Efeito do pH sobre a cinética de adsorção

Os valores de pH observados durante a realização do estudo cinético de adsorção para os tratamentos T2, T4 e T6 para a concentração inicial e a concentração no equilíbrio, estão representados na Tabela 20 e Figura 20.

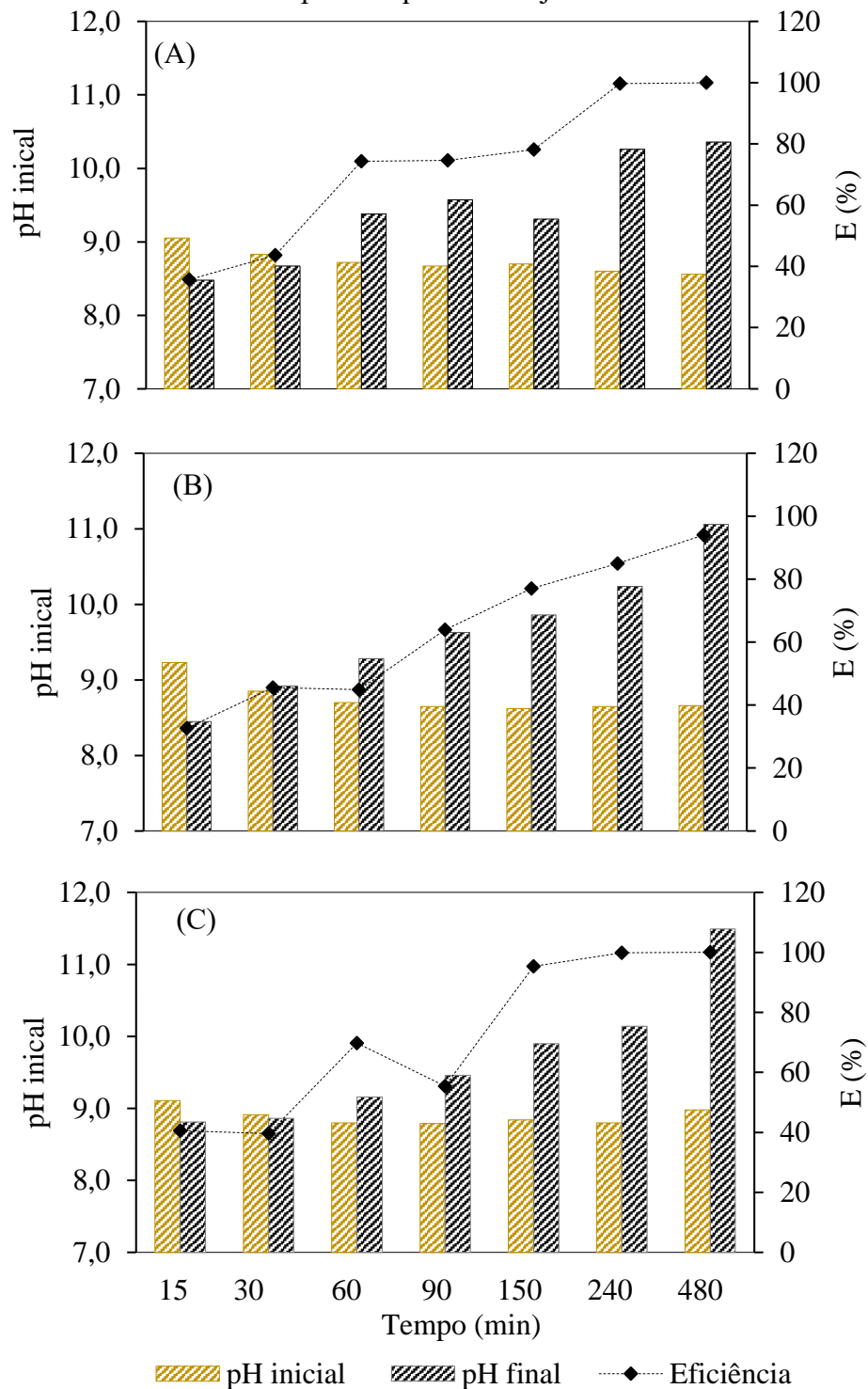
Tabela 19 - Valores de pH observados nos estudos cinéticos de adsorção de fosfato pelos diferentes tratamentos.

Tratamento	Tempo (min)	pH Ci	pH Ce
T2	15	9,0	8,4
	30	8,8	8,6
	60	8,7	9,3
	90	8,6	9,5
	150	8,7	9,3
	240	8,6	10,2
	480	8,5	10,3
T4	15	9,2	8,4
	30	8,8	8,9
	60	8,7	9,2
	90	8,6	9,6
	150	8,6	9,8
	240	8,6	10,2
	480	8,6	11,0
T6	15	9,1	8,8
	30	8,9	8,8
	60	8,8	9,1
	90	8,7	9,4
	150	8,8	9,9
	240	8,8	10,1
	480	8,9	11,4

pH Ci: Média do pH previamente ao processo de adsorção; pH Ce: Média do pH após o processo de adsorção

Fonte: Da autora (2024).

Figura 20 - Variação dos valores de pH observados nos estudos cinéticos de adsorção de fosfato para os tratamentos T2 (A), T4 (B) e T6 (C) e eficiência de remoção de P referente aos ensaios com os compósitos que não se ajustaram aos modelos isotérmicos.



Fonte: Da autora (2024).

A faixa mínima e máxima do pH no equilíbrio apresentou-se em $8,4 \leq \text{pH} \leq 11,5$, o que favoreceu para que o processo adsorptivo exibisse eficiências consideráveis na remoção de P,

acima de 90%. Por outra perspectiva, notou-se que o pH final sofreu acréscimo a mesma medida que o tempo variou de 15 min para 480 min, o que foi verificado em todos os tratamentos.

O aumento pôde ser associado a íons de cálcio (Ca^{2+}) presentes na solução, em que, o contato do adsorvente cimentício com o meio concentrado de P passa a liberá-los no meio. Liu et al. (2020, p. 10766 – 10777) verificaram em seu estudo que a liberação de íons pelo adsorvente ($\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$), sob diferentes valores de pH testados com as concentrações iniciais de P (50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1}) resultaram, para os valores de pH de 11,1 e 10,7, em eficiência de remoção de 49,9% e 98,6%, respectivamente. Para este caso os autores notaram que a remoção de P pelo adsorvente cimentício foi acompanhada de adsorção/precipitação, resultando da combinação dos íons de Ca^{2+} e PO_4^{3-} na formação de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) o que colaborou as maiores eficiências observadas.

Neste contexto, a formação de fosfato de cálcio, corroborando com a remoção de P por precipitação, Castellar *et al.* (2019, p. 1442) relataram que a precipitação pode ocorrer, mas considerou como sendo não dominante no processo. Os autores reforçam ainda que, para melhor esclarecer a respeito da atuação de Ca no sistema, pode-se observar a progressão nos valores de pH após o sistema adsorvente atingir o equilíbrio. O aumento do pH nessa observação pode indicar a continuidade da disponibilidade de íons de Ca pelo material cimentício.

Além disso, verificou-se que o comportamento do pH da cinética de adsorção pode ter tido maior tendência para proximidade com o valor do pH do cimento. Para os diferentes tratamentos avaliados, verificou-se que independente da única concentração de P testada na cinética 100 mg L^{-1} , o tempo de contato entre o adsorvente é o que contará para levar o pH até a condição favorável de recuperação de P.

5.8.2 Efeito do pH sobre as isotermas de adsorção adaptadas

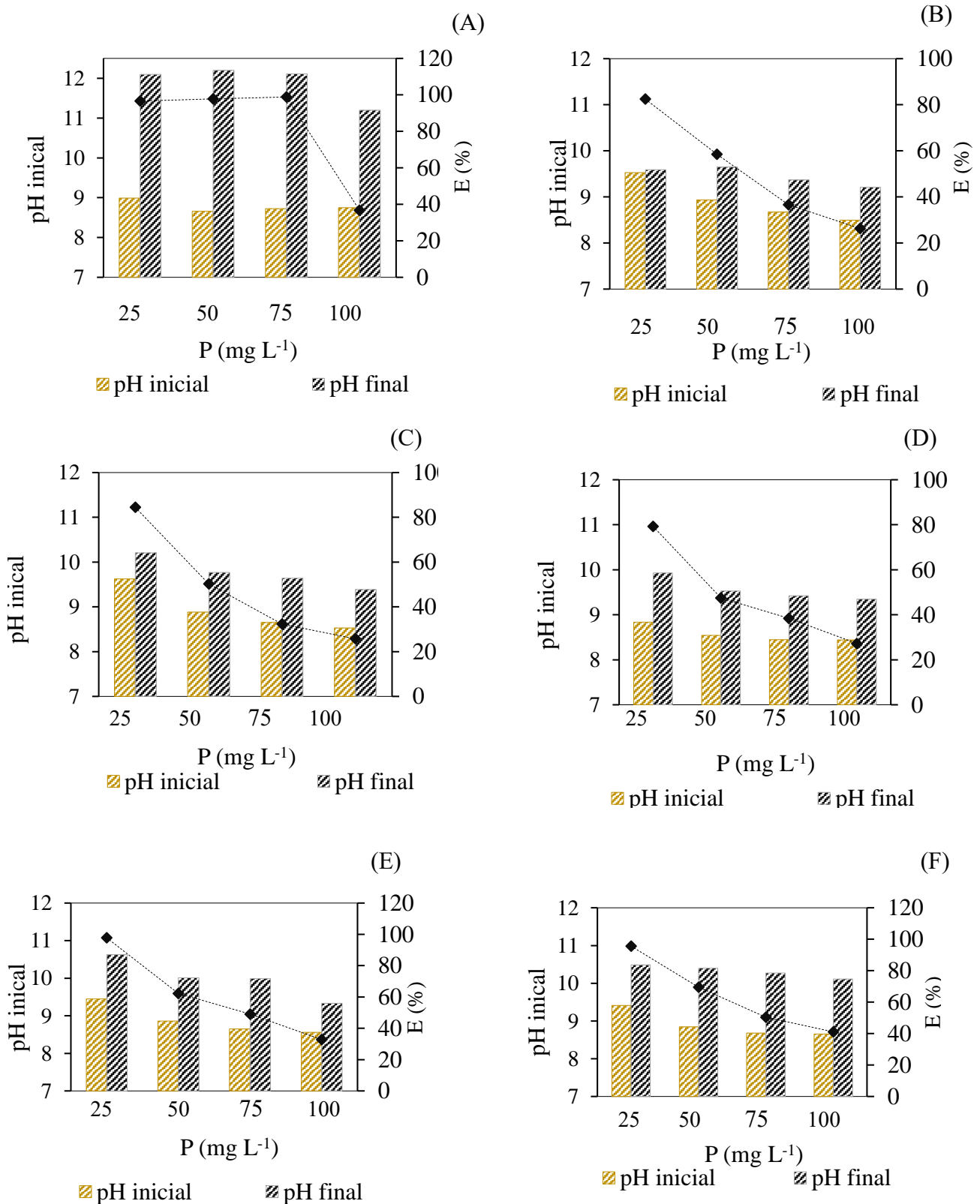
Os efeitos do pH com os dados experimentais adaptados aos modelos de isotermas de adsorção com o emprego dos compósitos inteiros podem ser verificados na Tabela 21 e Figura 21.

Tabela 20 - Valores de pH e concentração de equilíbrio e eficiência de remoção de P observados nos estudos de isotermas de adsorção de fosfato pelos diferentes tratamentos.

Tratamento	Ci (mg L ⁻¹)	pH inicial	pH final	Qe (mg g ⁻¹)	E (%)
T1	25	8,9	12,0	1,45	96,6
	50	8,6	12,2	2,93	97,7
	75	8,7	12,1	4,45	98,8
	100	8,7	11,2	2,21	36,7
T2	25	9,5	9,5	1,24	82,4
	50	8,9	9,6	1,75	58,4
	75	8,6	9,3	1,65	36,6
	100	8,5	9,2	1,58	26,2
T3	25	9,6	10,2	1,27	84,4
	50	8,8	9,7	1,51	50,2
	75	8,6	9,6	1,45	32,2
	100	8,5	9,3	1,54	25,7
T4	25	8,8	9,9	1,19	79,2
	50	8,5	9,5	1,42	47,4
	75	8,4	9,4	1,73	38,4
	100	8,4	9,3	1,63	27,2
T5	25	9,4	10,6	1,47	97,8
	50	8,8	10,0	1,87	62,2
	75	8,6	9,9	2,21	49,0
	100	8,5	9,3	1,97	32,7
T6	25	9,4	10,4	1,43	95,5
	50	8,8	10,4	2,09	69,5
	75	8,6	10,2	2,27	50,4
	100	8,6	10,1	2,47	41,1

Fonte: Da autora (2024).

Figura 21 - Variação dos valores de pH observados para os estudos de isotermas de adsorção de fosfato para cada tratamento com os compósitos fragmentados: T1 (A), T2 (B), T3 (C), T4 (D) T5 (E) e T6 (F) sob as diferentes concentrações de P.



Fonte: Da autora (2024).

Analisando os seis tratamentos, foi constatado que o pH final da solução, após a adsorção, exibiu valores mínimo e máximo de 9,2 e 12,2, respectivamente, comparado ao inicial com 8,4 a 9,6 previamente a adsorção, havendo variabilidade entre as máximas do pH inicial e final com valor de 2,6.

O tratamento T1, em que apresentou pH na faixa de 12,0, resultou em maior quantidade adsorvida no equilíbrio com valor de $4,45 \text{ mg g}^{-1}$, sendo este superior a todos os outros tratamentos. Assim, analisando o pH do composto em solução, houve predominância do pH do cimento, notificado nos ensaios de caracterização, o que foi favorável para alcançar eficiência de 96,6%.

Para os tratamentos T2, T3, T4, T5 e T6 a variabilidade do pH após adsorção esteve entre 9,2 e 10,6. Assim, a adição dos agregados em massa cimentícia colaboraram para obtenção de valores de pH inferiores ao verificado no tratamento T1. A avaliação do comportamento do pH com o uso do lodo granular de ETA em solução de P foi verificada por Li *et al.* (2018, p. 264 – 274), em que constataram a ocorrência do decréscimo na capacidade de adsorção com o aumento do pH de 3 para 11. A mesma faixa de 3 para 11 foi observada por Gao e Zhang (2022), que relataram em seu estudo que a elevação do pH levou à condição de precipitação de íons metálicos a exemplo de Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , destacando que a condição ácida apresentada pelo sistema colaborou para que repulsão entre os cátions metálicos presentes no adsorvente composto com lodo de ETA.

Em contraste do reportado pelos autores, no presente experimento, o aumento do pH em cada tratamento para as concentrações de 25 mg L^{-1} a 100 mg L^{-1} de P elevou a quantidade máxima de adsorção. Resultado semelhante foi relatado por Azad, Sheikh e Hai (2024, p. 121101) que verificaram que o pH é uma importante variável em processos adsorptivos para conduzir a adequada capacidade de adsorção. Portanto, o processo adsorptivo de P em materiais adsorventes são considerados como processos complexos, pois envolve cargas de superfícies, especiação da molécula de P a ser adsorvida, bem como a disponibilidade de sítios de adsorção pelo material cimentício (Yu *et al.*, 2024, p. 15637–15646).

O comportamento da variável pH observada por Iizuka *et al.* (2012, p. 11266 – 11273), quando empregaram adsorventes cimentícios em solução de 100 mg L^{-1} de P, foi atribuído à disponibilização de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para o meio, componente este presente no cimento, que em reatividade com íons de fosfato, removeu-o. Outra associação ao aumento do pH, deve-se à predominância da espécie de P em solução, que segundo Dos Reis *et al.* (2020, p. 103605) as formas HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} encontra-se em pH 9,8 e 12,4, respectivamente.

Comparações mais genéricas com a literatura quanto à resposta do pH com a quantidade adsorvida foram feitas, em razão de comumente em estudos adsorptivos, os autores apresentarem estudos específicos de pH, a exemplo do ponto de carga zero (PCZ) em que permitem avaliar por meio de diferentes faixas de pH em solução a interação com o material adsorvente. Ressalta-se que, ao presente experimento, o método não foi aplicado pois realizar modificações do pH da solução não seria o mais adequado, quando o objetivo era a aplicação posteriormente dos compósitos em água residuária de suinocultura (ARS), na qual a interação com o meio não sofria alteração quanto ao pH.

5.9 Efeito da força iônica

Os resultados de efeito de força iônica com o uso de NaCl com os tratamentos T2, T4 e T6 sobre a adsorção de P estão apresentados na Tabela 22 e Figura 22.

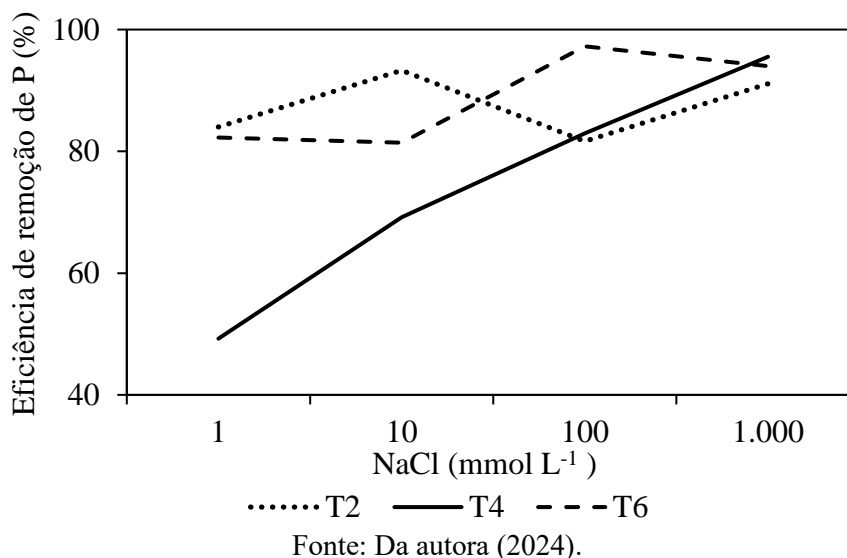
Tabela 21 - Efeito da força iônica sobre a concentração inicial de 100 mg L⁻¹ de P e pH para o tratamento com os compósitos T2, T4 e T6.

Tratamentos	NaCl (mmol L ⁻¹)	Ce (mg g ⁻¹)	Qe (mg L ⁻¹)	pH inicial	pH final	E méd (%)
T2	1	16,01	5,04	9,0	10,1	84,0
	10	6,71	5,60	8,6	10,1	93,3
	100	18,35	4,90	8,3	9,3	81,7
	1000	8,88	5,46	7,7	9,3	91,1
T4	1	50,77	2,95	8,9	10,2	49,2
	10	30,85	4,14	8,5	10,3	69,1
	100	17,06	4,97	8,3	10,4	82,9
	1000	4,47	5,73	7,6	9,9	95,5
T6	1	17,75	7,93	9,0	10,7	82,2
	10	18,58	4,88	8,5	10,7	81,4
	100	2,75	5,83	8,3	10,3	97,2
	1000	6,02	5,63	7,7	9,8	93,9

Ci: Concentração inicial de P (mg L⁻¹); Ce: Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹); Qe: Capacidade de adsorção de P (mg g⁻¹); E med: Eficiência média de remoção (%).

Fonte: Da autora (2024).

Figura 22 - Resultado do teste de força iônica com diferentes concentrações de NaCl para os tratamentos T2, T4 e T6 (com 5 g de compósitos) e taxa de agitação de 70 rpm.



O comportamento demonstrado pelos tratamentos T2 (50% de zeólitas) e T6 (50% de lodo) visualmente apresentaram-se semelhantes em razão da disposição das linhas levando a uma mesma configuração gráfica, apesar da inversão de tendência entre 10 e 100 mmol L⁻¹ de NaCl. O que pode ser perceptível também pelos valores obtidos, em que o mínimo e máximo da concentração de equilíbrio variaram para T2 (6,71; 18,35) e T6 (6,02; 18,58) respectivamente, resultando em eficiências mínima de ambos os tratamentos partindo de 81,4% e máximas de 93,3% em T2 e T6 (97,2%). O que reforça o comportamento apresentado por algumas zeólitas, contendo maior quantidade de sílica em que exibem melhor desempenho de troca iônica favorável (Delkash; Bakhshayesh; Kazemian, 2015).

Para o tratamento T4 (25% lodo e 25% zeólitas) oscilações pontuais foram observadas, em que Ce (4,47 mg L⁻¹) mínimo esteve em proximidade com os demais tratamentos. No entanto, Ce máximo apresentou valor consideravelmente elevado com valor de 50,77 mg L⁻¹ na condição de 1,0 mmol L⁻¹ de NaCl, ou seja, elevada concentração residual do adsorvato ainda foi notada após o processo adsorptivo para este tratamento.

A diferença comportamental de T4 em relação aos demais tratamentos, baseando-se pelos valores exibidos de Ce, bem como a observação gráfica, pôde ser atribuída a maior variabilidade da composição interna dos compósitos, contendo dois agregados em massa cimentícia. Embora diferenças encontradas em Ce, a eficiência do processo adsorptivo, manteve-se semelhante a máxima observada para T2 e T6, alcançando 93,0 %.

Nesse contexto, o ensaio de força mostrou que o processo de adsorção da espécie química nos compósitos foi afetado pelas altas concentrações dos íons de cloreto de sódio,

sendo embora mínima interferente ou limitante ao processo adsorptivo. Portanto, a simulação de condições salinas que possam ser encontradas em diversas águas residuárias, que porventura venham a receber os compósitos como parte de tratamento complementar, os resultados apontaram que área superficial susceptível a adsorção oferecida pelos materiais, ainda se mantém de forma seletiva para a espécie P.

O pH inicial mostrou decréscimo nos valores quando aumentado de 1 mmol L^{-1} para 1000 mmol L^{-1} de NaCl. Em questão adsorptiva, o ocorrido não causou instabilidade no sistema sólido/líquido, pelo contrário, ao verificar os valores do pH final, este apontou tendência de proximidade para o pH do cimento, variando de $9,3 \leq \text{pH} \leq 10,7$ para os diferentes tratamentos, mantendo elevado os valores de eficiência de remoção.

Embora o processo adsorptivo de P não tenha sido afetado pela presença do sal, investigações acerca da durabilidade de materiais cimentícios, na presença de meios concentrados de NaCl vem sendo abordadas. Após a dissociação do sal na massa líquida, os íons cloreto passam a interagir especificamente com produtos de hidratação do cimento (Ortíz-Ramírez; Castellanos, Barrita-Cano, 2018, p. 20). Este produto refere-se ao aluminato tricálcico (C_3A) e seus hidratados, que em contato com o NaCl leva a formação da mudança de fase química deletéria, intimamente relacionada a deterioração precoce de concretos (Althoey; Farnam, 2019, p. 07004).

Os efeitos de força iônica encontrados no presente trabalho podem ter sido bem controlados em razão da presença de escória no cimento escolhido no presente estudo, para confeccionar os compósitos, podendo o percentual variar de 6% a 34%. A presença da escória pode ter tido papel contribuinte na redução da fase química, proporcionando reduzidos teores dos produtos de hidratação do cimento e minimizando a reatividade com o NaCl. Para esta condição, aos tratamentos T2, T4 e T6, compreendeu-se que a fase química deletéria foi favorecida, corroborando com a preservação da estrutura dos compósitos, livres de fissuras decorrentes da presença de NaCl em solução.

Em razão da mudança de fase química ocorrida, e com proposta de minimização dos efeitos adversos causados pela mesma à estrutura cimentícia Ji *et al.* (2021, p. 121606) relataram que, a inserção de escória em cimentos pode provocar a redução do potencial de ligações de íons cloreto. O mesmo, foi notificado por Althoey e Farnam (2019) onde o emprego de escória como parte de agregado substituinte no cimento, levou ao decréscimo linear da mudança da fase química, em que 60% de substituição de escória resultou em 60% de redução da mudança da fase deletéria (Althoey; Farnam, 2019). A combinação da escória com o cimento

no experimento de Li *et al.* (2018, p. 264 – 274) proporcionou a um bom controle do pH, alcançando eficiência de P de 96% a concentração inicial de 5 mg L⁻¹ P.

Além da presença da escória no cimento utilizado no presente trabalho, o fator (a/c) também é importante de ser avaliado, pois este, está relacionado com a fase de hidratação do cimento, que contém os produtos reacionais de hidratação. Wang *et al.* (2020) relataram que o fator a/c de 0,3 e 0,5 de estruturas de cimento Portland expostas em solução concentrada de 5%, 10% e 20% de NaCl auxiliaram no equilibrado do grau de hidratação, minimizando os efeitos intercorrentes à durabilidade dos materiais cimentícios. O presente estudo atendeu as faixas de fator a/c relatadas pelos autores, sendo este fator, também contribuinte aos resultados observados no efeito da força iônica.

5.10 Ensaios de adsorção com água residuária de suinocultura

5.10.1 Ensaios de adsorção dinâmico com água residuária de suinocultura

Os dados coletados nos ensaios de adsorção de fosfato presente na água residuária de suinocultura obtida posteriormente ao reator anaeróbio e decantador secundário podem ser visualizados na Tabela 23.

Tabela 22 - Resultados dos ensaios de adsorção dinâmico de fosfato em água residuária de suinocultura pelos diferentes compósitos produzidos (T1 a T6).

RAN				
Tratamentos	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Qe (mg g ⁻¹)	E (%)
T1	34,4	2,403	0,030	93,0
T2		0,044	0,039	99,9
T3		1,469	0,036	95,7
T4		0,336	0,037	99,0
T5		0,512	0,039	98,5
T6		1,449	0,038	95,8
DS				
Tratamentos	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Qe (mg g ⁻¹)	E (%)
T1	26,0	0,022	0,032	99,9
T2		0,019	0,035	99,9
T3		0,034	0,035	99,9
T4		0,059	0,035	99,8
T5		0,036	0,041	99,9
T6		0,082	0,038	99,7

Concentração inicial de fosfato da ARS (Ci); Ce: Concentração no equilíbrio de fosfato da ARS; E (%) eficiência; Qe: Quantidade adsorvida no equilíbrio; reator anaeróbico (RAN); decantador secundário (DS)

Fonte: Da autora (2024).

A aplicação dos compósitos às águas residuárias de suinocultura oriundas de RAN e DS resultaram em concentrações no equilíbrio consideravelmente menores, com redução da concentração inicial de P, apresentando para RAN intervalo de 0,044 a 2,40 mg L⁻¹ e para DS de 0,019 mg L⁻¹ a 0,082 mg L⁻¹.

A redução da concentração de 26,0 mg L⁻¹ de P da água residuária proveniente do DS, com valores de Qe entre 0,032 e 0,041 mg g⁻¹, mantiveram-se em proximidade com o intervalo exibido pelo teste de adsorção em solução de P, com concentração inicial de 25 mg L⁻¹, e quantidade adsorvida no equilíbrio variando de $0,032 \leq Qe \leq 0,042$. Para a água residuária proveniente do RAN, embora a concentração inicial (34,4 mg L⁻¹) tenha sido diferente do DS e da solução de P, ainda assim, os valores da quantidade adsorvida $0,030 \leq Qe \leq 0,038$ foram semelhantes com os testes previamente realizados.

Do mesmo modo, comparando as eficiências de adsorção para a água residuária proveniente do DS e a solução de P, verificou-se que para ambas as águas, uma ordem de 99,0% foi encontrada. Para RAN, visto que a concentração inicial foi levemente superior a solução de P em 25 mg L⁻¹ e a AR do DS (26,0 mg L⁻¹ de P), diferenças mínimas foram encontradas para

T3 e T6, em torno de 95% e T5 (98%), no entanto, ainda assim, a eficiência foi elevada sendo superior a 90%.

De modo geral, avaliando em termos de quantidade adsortiva e eficiência, todos os tratamentos foram capazes de promover reduções significativas do adsorvato em solução ou em ARS proveniente das unidades de tratamento RAN e DS.

5.10.2 Avaliação do pH da ARS no potencial adsortivo de P

Os valores de pH pré e pós adsorção com o uso dos diferentes compósitos podem ser verificados na Tabela 24 e Figura 23.

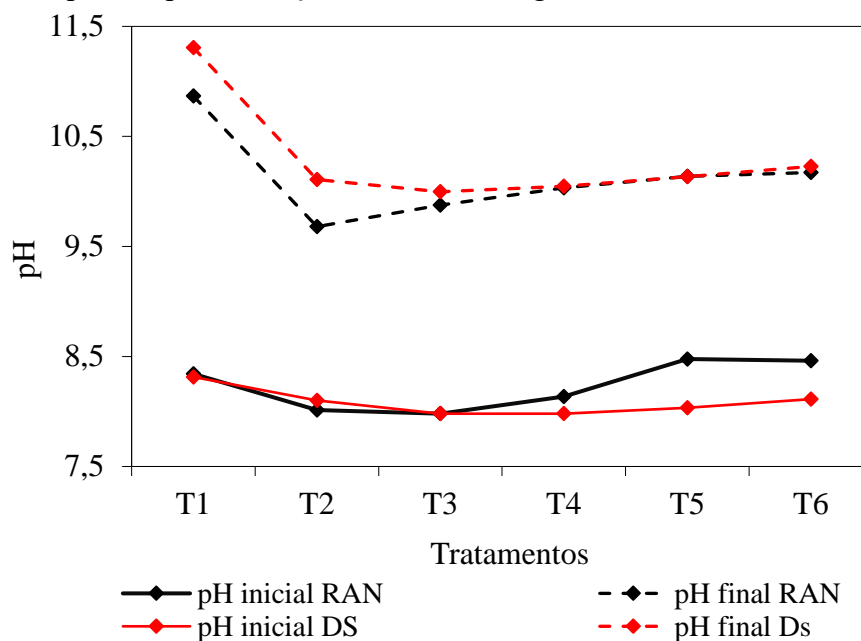
Tabela 23 - Valores médios de pH antes e após o processo adsortivo de fosfato de água residuária de suinocultura pelos diferentes compósitos (T1 a T6).

RAN				
Tratamentos	Ci (mg L ⁻¹)	pH inicial (méd)	pH final (méd)	E (%)
T1		8,3	10,8	93,0
T2		8,0	9,6	99,8
T3		7,9	9,8	95,7
T4	34,4	8,1	10,0	99,0
T5		8,4	10,1	98,5
T6		8,4	10,1	95,7
ARS		8,3	*	*
DS				
Tratamentos	Ci (mg L ⁻¹)	pH inicial	pH final	E (%)
T1		8,3	11,3	99,9
T2		8,1	10,1	99,9
T3		7,9	10,0	99,8
T4	26,0	7,9	10,0	99,7
T5		8,0	10,1	99,8
T6		8,1	10,2	99,6
ARS		7,6	*	*

* Os valores de pH final corresponderam aos encontrados nos respectivos tratamentos.

Fonte: Da autora (2024).

Figura 23- Valores médios de pH inicial e final observados nos diferentes ensaios com os compósitos para remoção de fostato de água residuária de suinocultura.



Fonte: Da autora (2024).

As águas residuárias, em geral, apresentam condições muito específicas, o que pode influenciar na condução do processo adsorptivo a depender do meio, como pelas condições de salinidade, como verificado pelos estudos de força iônica.

Assim, a ARS ao receber os compósitos, apresentou condição de máximo pH inicial para RAN (8,5) e DS (8,3), e máximo pH final para RAN (10,9) e DS (11,3). Notou-se que a condição do pH inicial e final das águas residuárias de suinocultura oriundas de RAN e DS foram próximos a faixa verificada no estudo de isoterma para a solução de P (Tabela 21), em que para a concentração em solução de 25 mg L^{-1} de P obteve-se como pH inicial mínimo de 8,8 e final máximo de 12,0, ambos os valores em proximidade e levemente superior a máxima encontrada para os ensaios de ARS para as concentrações de 26 e $34,4 \text{ mg L}^{-1}$.

Neste contexto, mantido as condições de mesmo tempo de agitação (240 min) e encontrado proximidade das condições de pH inicial e final, entre os ensaios com ARS e com a solução de P, os resultados indicaram que a simulação realizada, de possíveis condições de P que poderiam ser encontradas em condições reais da ARS, representou bem o comportamento dos compósitos previamente à realização do teste de adsorção dinâmico.

Ainda, os resultados fortalecem para a eficiência apresentada em solução sintética com os tratamentos de T1 a T6, que para 25 mg L^{-1} de P (Tabela 17) o intervalo variou de 99,3% a 99,9%, e para as ARS proveniente de ambas as das unidades RAN e DS, também apresentou semelhança sendo poucos valores diferentes da ordem de 99% de remoção.

A aplicação de agregados de concretos para a remoção de P em ARS foi realizada por Jian *et al.* (2024, p. 109150) onde os autores obtiveram no processo adsorativo, remoção de P em 26% quando a concentração foi de 44 mg L⁻¹ de P, justificando a reduzida eficiência alcançada em razão da presença do ácido húmico no sistema, em que com efeito inibidor, causou impedimento para fosse alcançada remoções de P ao processo adsorativo. Ainda, os autores alcançaram 83% de remoção após 480 min, quando utilizaram águas residuária do tratamento secundário com 23 mg L⁻¹ de P. Entende-se que no presente trabalho, a água residuária proveniente do RAN tenha mais ácidos húmicos que o efluente do DS, e isso, talvez tenha interferido e proporcionado menores eficiências. Entretanto, destaca-se novamente que foram superiores a 90%.

Para o presente estudo, a aplicabilidade dos compósitos como tratamento em ARS, embora verificada condição de variabilidade do pH, não apresentou limitações ao processo adsorativo, excluindo assim, a necessidade de estudos mais aprofundados desta variável. Portanto, a aplicação de compósitos cimentícios com diferentes percentuais de agregados lodo e zeólitas, aplicado ao tratamento de ARS proveniente de reatores anaeróbio ou decantador secundário, mostrou-se satisfatório e proporcionou reduções consideráveis da espécie química no sistema sólido/líquido.

5.10.3 Ensaio de adsorção estático em coluna com água residuária de suinocultura

O desempenho da adsorção pelo filtro adsorativo empregando os compósitos do tratamento T4 (25% lodo e 25% zeólitas) podem ser visualizadas na Tabela 25 e Figura 24.

Obteve-se o valor da capacidade máxima de adsorção (Q_e) de 3,81 mg g⁻¹, resultando em eficiência de 46,2% para o período de 28 dias de monitoramento, como pode verificado na (Tabela 26). O critério de escolha para obter o valor de Q_e desta forma, deve-se ao fato que os compósitos não passaram pelo processo de desintegração, e, como visto em testes anteriores, esta condição em solução de P não proporcionou a aplicação dos modelos de isotermas.

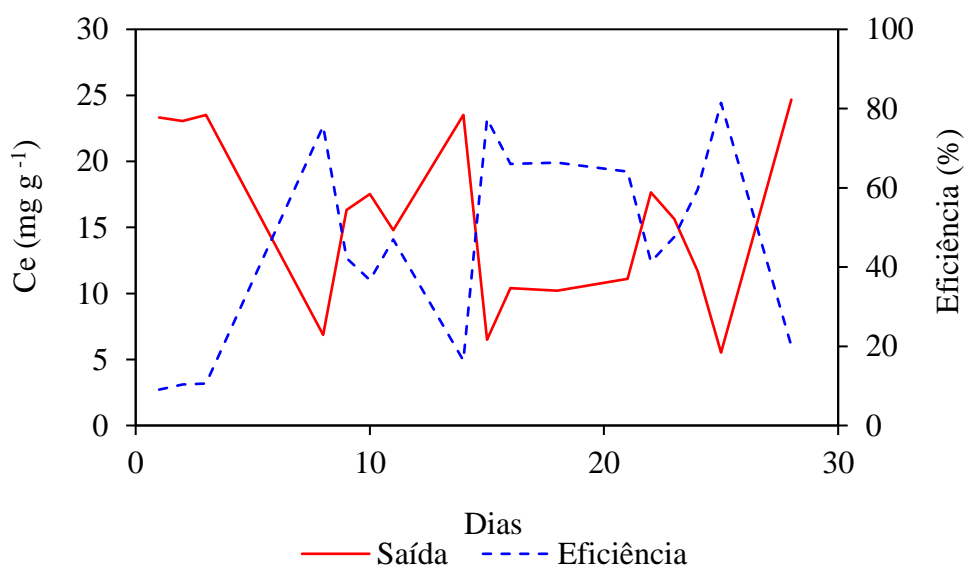
Tabela 24 - Resultados dos ensaios de adsorção de P em água residuária de suinocultura em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.

Monitoramento em Dias	Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	pH Ci	pH Ce	E (%)
1	25,65	23,33	7,8	7,7	9,0
2	25,70	23,05	7,7	7,7	10,3
3	26,31	23,52	7,7	7,6	10,5
8	28,06	6,85	7,9	8,4	75,5
9	28,26	16,31	8,0	7,9	42,2
10	27,69	17,54	8,3	8,6	36,6
11	27,88	14,78	7,8	8,5	46,9
14	28,13	23,51	7,7	7,5	16,4
15	28,72	6,50	8,8	8,5	77,3
16	30,61	10,40	8,2	8,3	66,0
18	30,34	10,22	8,4	8,8	66,3
21	30,94	11,11	8,1	8,1	64,0
22	30,05	17,64	8,4	8,7	41,3
23	29,83	15,64	7,7	7,8	47,5
24	28,89	11,69	8,1	8,4	59,5
25	29,75	5,52	8,3	8,8	81,4
28	30,86	24,67	8,3	8,4	20,0

Em que: C1: Concentração inicial (mg L⁻¹); Ceq: Concentração no equilíbrio após o processo adsorptivo no filtro (mg g⁻¹); pH Ci: Potencial hidrogeniônico da ARS de entrada; pH Ce: Potencial hidrogeniônico da ARS após adsorção; E (%): Eficiência.

Fonte: Da autora (2024).

Figura 24 - Monitoramento do filtro adsorptivo com compósitos (T4) para a adsorção de fosfato presente na água residuária de suinocultura.



Fonte: Da autora (2024)

Tabela 25 - Capacidade máxima de adsorção de fosfato pela unidade de tratamento.

Parâmetros do filtro adsortivo	Resultado dos cálculos
Ci mg L ⁻¹ (méd)	28,7
Ce mg g ⁻¹ (méd)	15,4
MP Ci (mg)	1147,5
MP Ce (mg)	617,0
MP retida (mg)	530,4
MC (g)	139,1
Qe (mg/g ⁻¹)	3,81
E (%)	46,2

Em que: Quantidade máxima de adsorção (Qe); Concentração inicial (Ci); Concentração no equilíbrio (Ce); Massa de P da entrada (MP Ci); Massa de P da saída (MP Ce); Massa de P retida (MP retida); Massa total dos compósitos (MC).

Fonte: Da autora (2024).

O filtro adsortivo apresentou, em geral, concentração inicial variando de 25 a 30 mg L⁻¹ de P. No primeiro momento, a concentração no equilíbrio quase não exibiu diferença em relação a concentração de entrada. Sendo o fato explicado pelo tempo necessário de estabilização do sistema, considerando que, os compósitos do tratamento T4 (25% lodo e 25% zeólitas) apresentando lento início do processo adsortivo. Esta fase, conduziu para reduzidas eficiências nos primeiros dias apresentando-se de 9% a 10,5%.

No quarto dia sob funcionamento, a unidade adsortiva proporcionou o primeiro pico de eficiência, na ordem de 75%, inferindo-se que o primeiro estágio adsortivo foi alcançado, e que parte dos sítios de adsorção dos compósitos foram preenchidos pela molécula do adsorvato. Posteriormente a constatação do primeiro pico de eficiência, 2% e 4,4% foram os acréscimos correspondentes às duas últimas fases do período de monitoramento, considerando como parte do segundo e terceiro estágio de adsorção, com 77% e 81,4% de eficiência respectivamente.

Notavelmente, a concentração no equilíbrio passou por estágios bem definidos, sendo o período de estabilização com Ce de 23,33 mg L⁻¹, os estágios I (6,85 mg L⁻¹), estágio II (6,50 mg L⁻¹) e estágio III (5,52 mg L⁻¹) e a fase final em que Ce apresentou proximidade com o valor notificado na fase inicial com 24,6 mg L⁻¹ finalizando o tempo de monitoramento.

Em termos de eficiência, para avaliar o desempenho do processo adsortivo com o uso da unidade de tratamento, valores próximos foram obtidos por Hanna *et al.* (2023, p. 103766), em que obtiveram da unidade filtrante com material cimentício, remoção mínima e máxima de 79% de P, tratando uma água residuária agroindustrial. A unidade de filtro vertical carregada com material cimentício em granulometria de 5 a 10 mm, conduziu para a redução de P inicial de 20 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹ a eficiências de 76,9% e 74,9%, respectivamente (Roni *et al.*, 2021, p. 012038).

Tran *et al.* (2023, p. 103175) realizaram o reaproveitamento de resíduos cimentício advindo da construção civil, empregando em um sistema de biofiltração, onde os adsorventes foram submetidos a uma concentração de P de 30 mg L⁻¹, resultando em eficiência de 80% a 92%. Deste modo, os autores associaram como complemento a eficácia obtida, que a porosidade, área superficial de contato limitada de 5 a 10 mm e a formação de biofilme no material adsorvente, colaboraram para efetividade da adsorção de P, bem como redução de outros parâmetros de qualidade ambiental como demanda química de oxigênio (80% a 90%) e nitrogênio total (38% a 70%).

Portanto, para a unidade de tratamento do presente estudo, considerou-se que as remoções de P obtidas foram satisfatórias para o curto espaço de tempo avaliado, exibindo concordância com valores de remoção apontados para este tipo de unidade com a literatura.

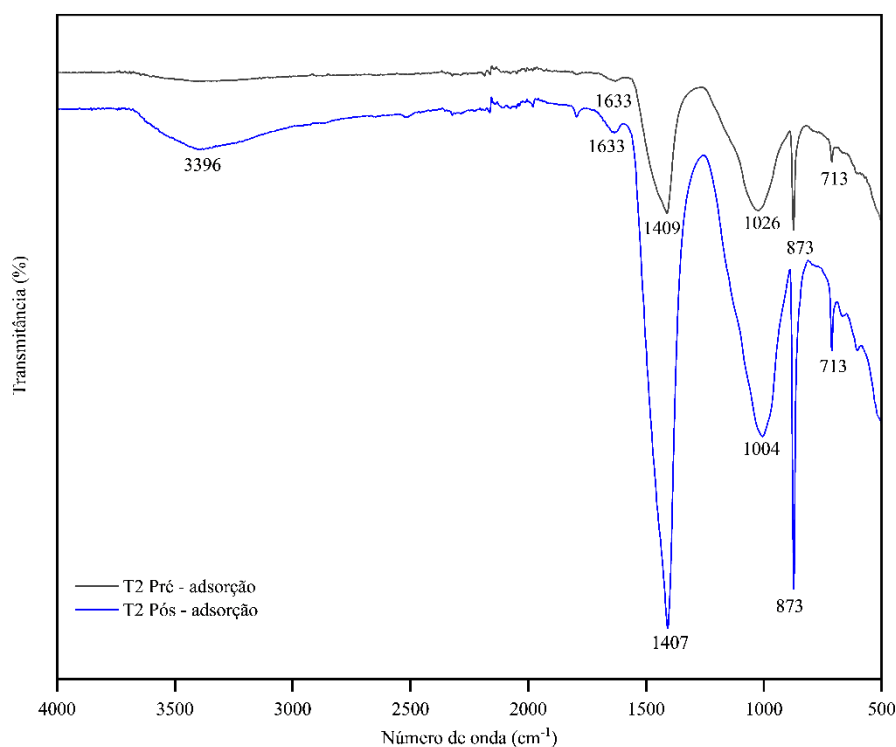
5.11 Caracterização dos compósitos cimentícios antes e após os ensaios de adsorção

5.11.1 Caracterização química dos compósitos por FTIR

A fim de proporcionar melhor representatividade dos tratamentos sob diferentes percentuais dos agregados em massa cimentícia, foram escolhidos os compósitos dos tratamentos T2 (50% zeólitas), T4 (25% lodo e 25% zeólitas) e T6 (50% de lodo) submetendo-os a análises de Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (ATR-FTIR), em que os resultados podem ser visualizados na Figuras 25, 26 e 27.

Em geral todos os tratamentos apresentaram três zonas de picos (I, II e III) contemplando a faixa do número de ondas de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹.

Figura 25 - Grupos funcionais observados no tratamento T2 (50% cimento, 0% lodo e 50% zeólitas) após a análise de FTIR.



Fonte: Da autora (2024).

De acordo com Zuo e Liu (2024, p. 793 – 808) a faixa 3910–3436 cm⁻¹ exibe a identificação do grupo funcional água estiramento (O-H) associado ao valor de 3396 cm⁻¹.

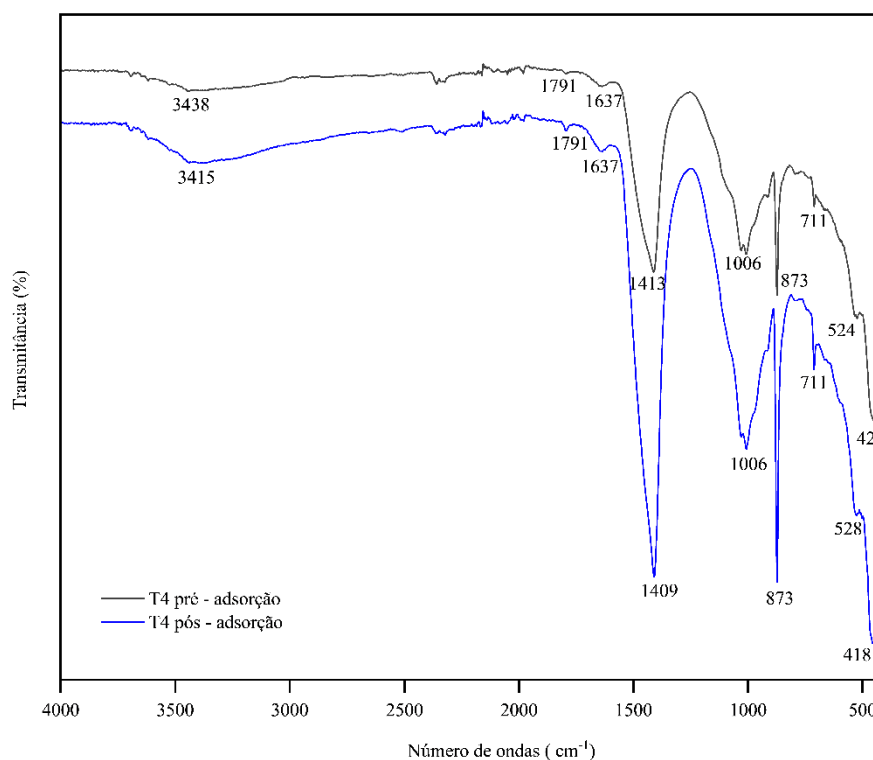
Deste modo, a presença deste grupo funcional em T2 de composição 50% de zeólitas, após adsorção de P, reforçou os apontamentos já relatados no presente trabalho, em que o mineral pode atuar com capacidade considerável para retenção de água, contribuindo com a perda de umidade no compósito de forma gradativa, minimizando assim, os efeitos de retração (fissuras, trincas) nos mesmos.

Segundo Zhu *et al.* (2021, p. 123810) o grupo carbonila (C=O) foi identificado em picos em faixas de 1410 cm⁻¹, 1701 e 1978 cm⁻¹. Assim, em 1633 cm⁻¹ e 1409 cm⁻¹ o grupo carbonila (C=O) foi notado na pré adsorção e 1633 cm⁻¹ e 1407 após o processo adsorativo. Nos testes de sólidos voláteis previamente realizados, verificou-se a contribuição de material orgânico nas zeólitas, embora em percentual reduzido comparado ao lodo.

Nandyanto, Ragadhita e Fiandini (2023, p. 113-126) e Deng *et al.* (2024, p. 112172) refere-se a presença de íons fosfato a faixa de 1000 cm⁻¹ a 1100 cm⁻¹. As bandas 1026 cm⁻¹ pré e 1004 cm⁻¹ pós adsorção, referiu-se a presença do adsorvato de interesse no presente estudo.

A identificação dos aromáticos (C-H) feita por Li *et al.* (2024, p. 327 -338) foi notada para o tratamento T4 em que foram identificadas bandas de reduzida intensidade, ambas pré e pós adsorção com valores de 873 e 713 cm^{-1} .

Figura 26 - Grupos funcionais observados no tratamento T4 (50% cimento, 25% lodo e 25% zeólitas) após a análise de FTIR.



Fonte: Da autora (2024).

Os picos de T4 em pré e pós adsorção nas bandas de 3515 e 3438 cm^{-1} foram atribuídas ao grupo funcional água estiramento (O-H) (Nandiyanto; Ragadhita; Fiandini, 2023, p. 113-126, 2023; Zuo; Liu, 2024).

Diferentemente do ocorrido em T2, em que o grupo funcional esteve presente apenas pós-adsorção, em T4 tal fato foi observado antes e depois da adsorção (Figura 26). A diferença pode ser explicada justamente pela composição de T4 quanto aos agregados, sofrendo a adição de lodo comparado a T2 com 25% de inserção em massa cimentícia. Assim, compreendeu-se que o lodo teve contribuição para que o grupo funcional fosse percebido previamente ao processo adsorptivo.

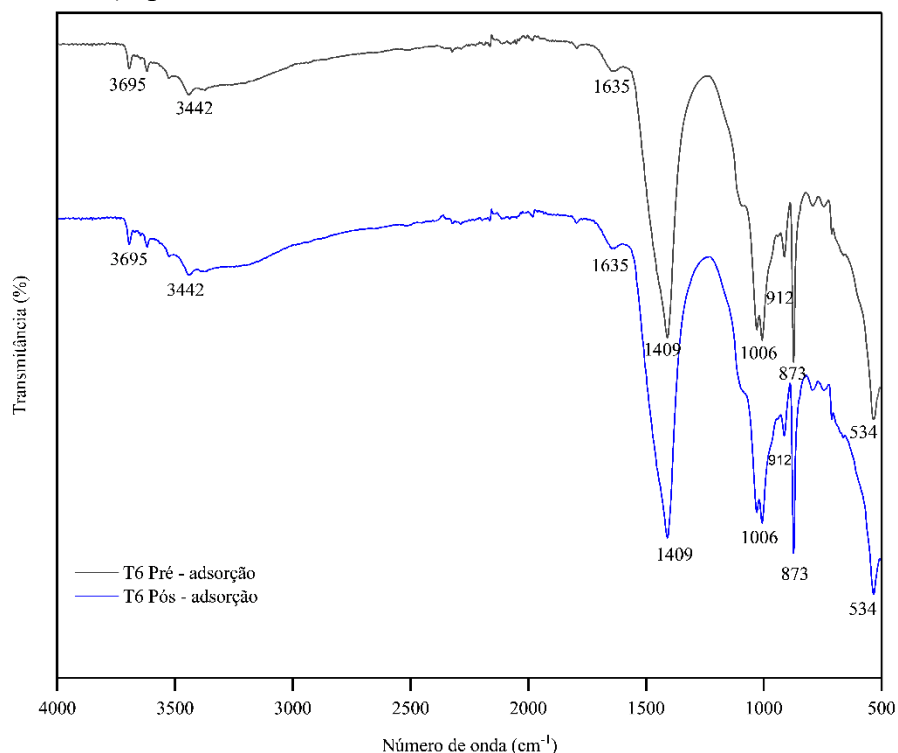
A identificação do grupo carbonila C=O por Zhu *et al.* (2021, p. 123810) na faixa de 1410 cm^{-1} a 1798 cm^{-1} está relacionada à banda de 1791 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} no presente estudo, sendo sua presença associada aos teores orgânicos previamente verificados pela análise de SV aos agregados lodo e zeólitas.

A identificação dos aromáticos (C-H) por Araújo *et al.* (2023, p. 127011) e Zuo e Liu (2024, p. 793 – 808) foi notada para o tratamento T4 na banda 1413 cm^{-1} para pré-adsorção e pós adsorção em 1409 cm^{-1} . Bandas com intensidade intermediária ao grupo C-H foram associadas à banda 873 cm^{-1} antes e depois da adsorção (Li *et al.*, 2024, p. 327 -338).

A banda 1006 cm^{-1} antes e depois da adsorção referiu-se à presença fosfato (Nandiyanto; Ragadhita; Fiandini 2023, p. 113-126; Deng *et al.*, 2024, p. 112172). A banda 523 cm^{-1} notificada no estudo de Astoveza *et al.* (2022, p. 106689) como sendo o grupo Al-O foi contatado no presente trabalho na pré (524 cm^{-1}) e pós adsorção (528 cm^{-1}), tendo como pressuposto a contribuição dos adsorventes lodo/zeólitas e o ligante cimento, em que pela Tabela 5, o Al foi detectado como parte da composição destes.

Os grupos Si – O e Si – O- Si estiramento sílica, foi percebido na pré e pós adsorção nas bandas 420 cm^{-1} e 418 cm^{-1} , respectivamente (Yusuf 2023, p. 3353; Ribeiro *et al.*, 2019, p. 28603-28613). Assim, a presença do grupo funcional pôde ser atribuída à composição do mineral zeólitas, mas tratando-se de 25% de implementação do resíduo de ETA neste compósito, e verificado a presença de óxido de silício no mesmo em 7,46%, embora em percentual reduzido comparado as zeólitas, pressupôs-se que contribuições para a formação da sílica podem ter ocorrido.

Figura 27 - Grupos funcionais observados no tratamento T6 (50% cimento, 50% lodo e 0% zeólitas) após a análise de FTIR.



Fonte: Da autora (2024).

O grupo funcional água estiramento (O-H) foi identificado nas bandas de 3695 – 3442 cm^{-1} (Nandiyanto; Ragadhita; Fiandini, 2023; Zuo; Liu, 2024). A presença deste grupo funcional pré adsorção, reforça a relação a/c adotada para a confecção de T6 em que foi superior aos demais tratamentos, já em pós adsorção os ensaios de cinética de absorção apontaram T6 com maior teor de permeabilidade.

O valor de 1635 cm^{-1} referente ao grupo carbonila C=O de acordo com Zhu *et al.* (2021, p. 123810), confirma a presença de material orgânico presente neste compósito. Anéis aromáticos (C-H) foram notados nas bandas 1409 cm^{-1} em pré e pós- adsorção (Araújo *et al.*, 2023, p. 127011; Zuo e Liu, 2024, p. 793 – 808). A banda 1006 cm^{-1} foi responsável por identificar a presença de fosfato antes e após a adsorção (Singh; Ganaraj; Sable, 2020, p. 110 – 119).

O grupo funcional Al – OH no estudo de Mabroum *et al.* (2024, p. 327 – 338), Asadizadeh *et al.* (2023, p. 132275) e Zhang *et al.* (2022, p. 127817) correspondeu a banda 912 cm^{-1} , sendo equivalente ao valor com banda suave exibida no compósito T6. A presença do alumínio, é justificável a contribuição do cimento em 3,34% e 7,46% por parte do lodo,

totalizando juntos 10,8% no adsorvente cimentício. Anéis aromáticos referente ao grupo C-H (Li *et al.*, 2024, p. 327 -338) foram associados à banda 873 cm^{-1} antes e após a adsorção.

Bandas com picos mais pronunciados foram associadas ao grupo Si – O estiramento sílica com valor de 534 cm^{-1} (Li *et al.*, 2020, p. 103513). O mesmo valor foi obtido no compósito T6 (50% cimento e 50% lodo), em que o grupo funcional esteve presente na pré e pós adsorção. Pressupôs-se que, embora o compósito tenha apenas o agregado lodo, o silício presente no ligante com 14,59%, favoreceu para considerável presença do grupo funcional.

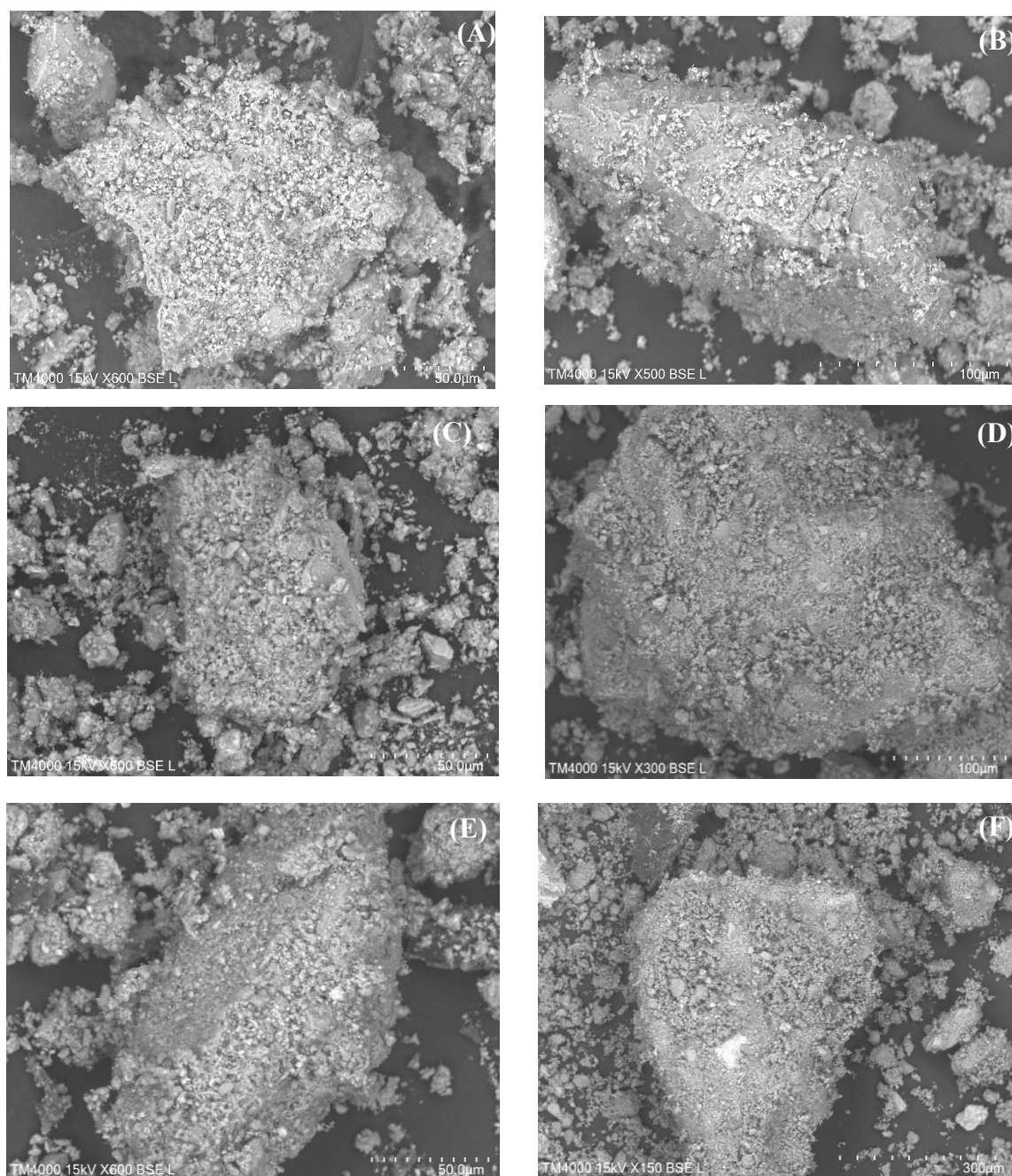
De modo geral, a análise de FTIR aplicada aos diferentes tratamentos não apresentou pós-adsorção, grupos funcionais diferentes dos notificados na pré-adsorção. O fato, auxilia para esclarecer o mecanismo de sorção atuante no processo. Assim, embora notado bom ajuste ao modelo de PSO, indicando a ocorrência de quimissorção, a análise de FTIR colaborou para evidenciar que a fisiossorção conduziu o processo adsortivo de P pelos compósitos cimentícios. Em colaboração, Bekhti *et al.* (2021) destacaram que quando a espécie de interesse é fisiosorbada no material adsorvente bandas de maior intensidade podem estar acompanhadas a este processo, e em contrapartida se visualizado bandas de menor intensidade, estas, podem estar associadas a quimissorção.

Em observação das Figuras 25, 26 e 27, notou-se que a intensidade das bandas observadas individualmente na pré e pós adsorção apresentaram-se com intensidade semelhante, não havendo discrepância visual aos picos observados, o que resultou em número de onda equivalentes.

5.11.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De modo geral, avaliando as imagens dos compósitos submetidos aos tratamentos T2 (50% zeólitas), T4 (25% zeólitas e 25% lodo) e T6 (50% lodo) na pré-adsorção e após o processo adsortivo em solução de P, não foram constatadas morfologicamente diferenças visíveis entre as microestruturas (Figura 28).

Figura 28 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos tratamentos T2 pré-adsorção (A) e pós - adsorção (B); T4 pré-adsorção (C) e pós - adsorção (D); T6 pré-adsorção (E) e pós - adsorção (F) em solução de P.



Fonte: Da autora (2024).

Os resultados observados no presente estudo foram diferentes do encontrado por Dos Reis *et al.* (2020, p. 103605) em que empregaram adsorventes cimentícios para a recuperação de fosfato em solução, e verificaram em seu estudo, que a o material apresentou-se de forma alongada, pressupondo a cristalização do Ca e demais compostos constituintes do ligante cimento. Da mesma forma Liu *et al.* (2020, p. 10766-10777) encontraram modificações

morfológicas na estrutura cimentícia após adsorção, na qual ocorreu a formação de cristais escamosos ao formato irregular, principalmente as amostras submetidas a teores elevados de P em solução comparado a amostra controle (100% cimento).

A incorporação de zeólitas na massa cimentícia foi avaliada por Rudžionis *et al.* (2021, p. 103085), em que na análise de microscopia, após a adição do mineral, foram evidenciadas diferenciações na morfologia em comparação com a amostra controle (100% cimento). Ainda, foi observado que as zeólitas provocaram o aumento de rachaduras e microvazios e que a máxima porosidade proporcionada pelo mineral ocorreu com 20% de sua implementação em massa. No presente estudo, esperava-se observar este comportamento ao tratamento T2, em que teve adição de 50% de zeólitas. Shekarchi *et al.* (2023, p. 133766) observaram a formação de estrutura porosa e plaquetária, indicando como colaborador a esta formação, a alta demanda por água requerida pela zeólitas junto ao cimento.

Difícilmente, um comparativo dos dados aqui observados com a literatura conseguiria ser feito, por algumas razões. No presente experimento, por tratar-se de adsorventes classificados previamente como não convencionais, a estrutura cimentícia para a presente análise passou por raspagem superficial, ou seja, em comparação com a maioria dos estudos apresentados na literatura em que boa parte dos adsorventes se encontram na granulometria de pó, adicionados a sistemas líquidos para avaliar o potencial adsortivo, diferentemente da metodologia aqui utilizada.

Outro ponto seria a intercorrência da magnitude de ampliação microscópica aplicada, que em razão da própria condição oferecida pelo equipamento utilizado, bem como o modo de preparo da amostra, o máximo nível de detalhamento foi obtido a ampliação de 600 vezes, e em tentativa de aumento desta, constatava-se o “embaçamento” da imagem à superfície analisada. Para a devida complementação do estudo, a aplicação de espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) ou difração de raios-X (DRX) seria necessária, a fim de auxiliar na identificação quantitativa de elementos químicos ligados a superfície dos compósitos cimentícios em estudo.

5 CONCLUSÃO

Os compósitos cimentício desenvolvidos com diferentes dosagens de lodo de ETA e zeólitas mostraram potencial considerável para a adsorção de fosfato em diferentes concentrações. Os adsorventes desenvolvidos contribuem para a minimização de impactos ambientais negativos como a eutrofização em águas superficiais.

A característica do lodo de ETA e sua implementação em diferentes dosagens no cimento mostraram-se conveniente para a formação dos compósitos, alinhando-se aos objetivos do desenvolvimento sustentável, colaborando com a reciclagem e destinação ambientalmente correta de resíduos, oriundos das concessionárias de abastecimento de água.

Todos os compósitos, mostraram-se eficazes na redução do adsorvato em solução, em que para águas que apresentam até 25 mg L⁻¹ de P, alcance mínimo e máximo da eficiência foram de 79,3 % (1,19 mg g⁻¹) a 96,6% (1,45 mg g⁻¹). Para concentração 100 mg L⁻¹ de P, foram obtidas eficiências menores: 26,3% (1,58 mg g⁻¹) a 41,1 % (2,47 mg g⁻¹). Para a ARS, eficiência de 46,2% foi alcançada, apresentando-se superior à quantidade adsorvida no equilíbrio, com valor de 3,81 mg g⁻¹, comparado aos tratamentos em solução.

O tempo de 480 min foi suficiente para o alcance do equilíbrio adsorvativo, levando a respostas significativas na redução do adsorvato em solução. Os dados experimentais aplicados aos modelos de cinética de adsorção apontaram melhores ajustáveis com o modelo de Elovich (T2: R² = 0,92 e ERRSQ = 1,2 x 10⁻³; T4: R² = 0,96 e ERRSQ = 4,0 x 10⁻⁴; T6: R² = 0,93 e ERRSQ = 1,6 x 10⁻³) e o modelo PSO (R² = 0,94 e ERRSQ = 8,0 x 10⁻⁴; R² = 0,95 e ERRSQ = 4,0 x 10⁻⁴; R² = 0,93 e ERRSQ = 1,5 x 10⁻³).

Nas isotermas com os compósitos com maior inserção de lodo, o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste aos tratamentos na seguinte ordem; T4 (R² = 0,98 e ERRSQ = 8,0 x 10⁻³) e T5 (R² = 0,98 e ERRSQ = 1,8 x 10⁻²). Para os tratamentos com maior quantitativo de zeólitas, Langmuir apresentou-se com melhor representatividade: T1 (R² = 0,99 e ERRSQ = 5,71 x 10⁻¹), T2 (R² = 0,98 e ERRSQ = 1,1 x 10⁻²) e T3 R² = 0,99 e ERRSQ = 1,5 x 10⁻³). De forma isolada, O modelo de Sips melhor foi ajustado aos dados do tratamento T6, explicando os modelos de Langmuir e Freundlich conjuntamente, com R² = 0,99 e ERRSQ = 3,3 x 10⁻³)

A caracterização física dos compósitos, evidenciou que fatores como absorção de água, porosidade e resistência à compressão, podem sofrer alterações à medida que os agregados lodo e zeólitas, passam a compor a massa cimentícia. A caracterização química por FTIR evidenciou que os grupos funcionais presentes nos compósitos favoreceram para conduzir interações do

adsorvente com o adsorvato em solução. A caracterização morfológica demonstrou não ser presenciado modificações nos compósitos pré e pós adsorção.

Os ensaios de caracterização física, química e morfológica mostraram que os compósitos cimentícios produzidos com lodo de ETA e zeólitas em escala laboratorial, demonstraram potencial para a recuperação de P em solução e em ARS para tratar concentrações da espécie química em até 100 mg L^{-1} . A produção e aplicação dos materiais compósitos mostra-se promissora pois, fortalece o reaproveitamento e destinação ambientalmente correta de resíduos a exemplo do lodo de ETA, bem como reconhece a atuação estrutural do ligante cimento, como material primordial a unir diferentes agregados em massa, em que juntos colaboram para o processo adsortivo de P.

6 REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; THABET, W. M. Natural zeolites and zeolite composites for heavy metal removal from contaminated water and their applications in aquaculture Systems: A review. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 49, ed. 4, p.431-443, 2023.
- AGBOOLA, O. D.; BENSON, N. U. Physisorption and chemisorption mechanisms influencing micro (nano) plastics-organic chemical contaminants interactions: a review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, p. 678574, 2021.
- ALAM, M. Z.; ANWAR, A. H. M. F. Nutrients adsorption onto biochar and alum sludge for treating stormwater. **Journal of Water and Environment Technology**, v. 18, n. 2, p. 132-146, 2020.
- ALAQARBEH, M. Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. **RHAZES: Green and Applied Chemistry**, v. 13, p. 43-51, 2021.
- ALBREKTIENĖ, R.; KARALIŪNAS, K.; BAZIENĖM, K. Sustainable reuse of groundwater treatment iron sludge for organic matter removal from river Neris water. *Sustainability* 11 (3), 639. 2019.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of hazardous materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- ALEXANDRE, E.; LUZ, C. A. Substituição parcial do cimento CPV-ARI por lodo de estação de tratamento de água (ETA). *Revista Matéria*, v. 25, n.1, 2020.
- ALMANASSRA, I. W. et al. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p.128211, 2021.
- ALTHOEY, F.; FARNAM, Y. The effect of using supplementary cementitious materials on damage development due to the formation of a chemical phase change in cementitious materials exposed to sodium chloride. **Construction and building materials**, v. 210, p. 685-695, 2019.
- ALTHOEY, F.; FARNAM, Y. Reducing damage due to chemical reactions in concrete exposed to sodium chloride: Quantification of a deleterious chemical phase change formation. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2019. p. 07004.
- ANDERSON, A et al. Treatment of heavy metals containing wastewater using biodegradable adsorbents: A review of mechanism and future trends. **Chemosphere**, v. 295, p. 133724, 2022.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22nd ed. Washington, DC, 2012.

ARAÚJO, Rayanne Ferreira et al. Unveiling the mechanistic aspects of methylene blue adsorption onto a novel phosphate-decorated coconut fiber lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, p. 127011, 2023.

ASADIZADEH, Mostafa et al. The effect of class F fly ash on the geopolymerization and compressive strength of lightweight aggregates made from alkali-activated mine tailings. **Construction and Building Materials**, v. 395, p. 132275, 2023.

AŠKRABIĆ, M et al. Effects of natural zeolite addition on the properties of lime putty-based rendering mortars. **Construction and Building Materials**, v. 270, p. 121363, 2021.

ASLAM, M. M. A. et al. Chapter- Recent trends of carbon nanotubes and chitosan composites for hexavalent chromium removal from aqueous samples. In: **Separation Science and Technology**. Academic Press, 2022. p. 177-207.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8492 – Tijolo de solo cimento – Análise dimensional, determinação de resistência à compressão e da absorção de água – Método de ensaio – Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ATALAY-ORAL, C.; TATLIER, M. Tailoring hydrophobicity vs. water capacity of adsorbents for adsorption applications: role of composites. **Adsorption**, p. 1-12, 2024.

ASTOVEZA, Jennifer et al. Iron-rich slag addition in ternary binders of Portland cement, aluminate cement and calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 153, p. 106689, 2022.

AYELE, H.; ATLABACHEW, M. Review of characterization, factors, impacts, and solutions of Lake eutrophication: lesson for lake Tana, Ethiopia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 14233 -14252, 2021.

AZAD, A.; SHEIKH, M. N.; HAI, F. I. A critical review of the mechanisms, factors, and performance of pervious concrete to remove contaminants from stormwater runoff. **Water Research**, p. 121101, 2024.

BACELO, H et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 381, p. 122566, 2020.

- BAMIKI, R. E et al. Phosphate rocks: A review of sedimentary and igneous occurrences in Morocco. **Minerals**. v.11, n. 10, p. 1137, 2021.
- BEKHTI, H. et al. In situ FTIR investigation of CO₂ adsorption over MgO–Impregnated NaY zeolites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 117, p. 103313, 2021.
- BENNETT, T. D. et al. The changing state of porous materials. **Nature Materials**, v. 20, n. 9, p. 1179-1187, 2021.
- BENSITEL, N. et al. Potential reuse of sludge from a potable water treatment plant in Al Hoceima city in northern Morocco. **Water Cycle**, v. 4, p. 154-162, 2023.
- BETKE, U.; LIEB, A. Micro-macroporous composite materials–preparation techniques and selected applications: a review. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 9, p. 1800252, 2018.
- BOUDIOMBO, J. S. B. et al. State of the art and prospects of zeolites and metal organic frameworks (MOFs) for nitrogen and phosphorus removal in dairy wastewater. **Chemosphere**, p. 138531, 2023.
- BRIÃO, G. V. et al. Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 556, p. 43-50, 2018.
- BUCHANAN, N. A. et al. Performance of a high rate algal pond treating septic tank effluent from a community wastewater management scheme in rural South Australia. **Algal research**, v. 35, p. 325-332, 2018.
- BUS, A. Implementation of P-reactive layer for improving urban water quality: kinetic studies, dimensioning and economic analysis. **Sustainability**, v. 14, n. 15, p. 9151, 2022.
- BUSELATTO, D. M. et al. Incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) como agregado miúdo em concretos: avaliação das propriedades físico-mecânicas. **Revista Matéria**, v.24, n.1, 2019.
- BUSTILLO-LECOMPTE, C.; MEHRVAR, Mehrab. Slaughterhouse wastewater: treatment, management and resource recovery. **Physico-chemical wastewater treatment and resource recovery**, p. 153-174, 2017.
- CANALS, J. et al. Nutrients removal by high-rate activated sludge and its effects on the mainstream wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 479, p. 147871, 2024.

CAO, Z et al. Comprehensive benefits assessment of using recycled concrete aggregates as the substrate in constructed wetland polishing effluent from wastewater treatment plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, p. 125551, 2021.

CASTELLAR, J. A. C. et al. Crushed Autoclaved Aerated Concrete (CAAC), a Potential Reactive Filter Medium for Enhancing Phosphorus Removal in Nature-Based Solutions—Preliminary Batch Studies. **Water**, v. 11, n. 7, p. 1442, 2019.

CERRI, B. C. et al. Evaluation of new environmental friendly particulate soil fertilizers based on agroindustry wastes biopolymers and sugarcane vinasse. **Waste management**, v. 108, p. 144-153, 2020.

CHENG, G. et al. Preparation, optimization, and application of sustainable ceramsite substrate from coal fly ash/waterworks sludge/oyster shell for phosphorus immobilization in constructed wetlands. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 572-581, 2018.

CREMADES, L. V.; CUSIDÓ, J. A.; ARTEAGA, F. Recycling of sludge from drinking water treatment as ceramic material for the manufacture of tiles. **Journal of cleaner production**, v. 201, p. 1071-1080, 2018.

CRINI, G.; LINCHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 145–155, 2018.

DA SILVA, A. P. T. et al. Use of water treatment sludge in Self-Compacting Mortar (SCM). **Research, Society and Development**, v. 11, n. 2, p. e0111225112-e0111225112, 2022. SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. II. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 8, p. 1024-1026, 1950.

DAHOU, M. et al. Synthesis and characterization of drinking water treatment plant sludge-incorporated Portland cement. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, p. 891-901, 2018.

DE ARAÚJO, T. P. et al. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. *Bioresource Technology*, v. 310, p. 123399, 2020.

DELKASH, M.; BAKHSHAYESH, B. E.; KAZEMIAN, H. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 224-241, 2015.

DE OLIVEIRA, J. F. et al. Efeitos da água residual de laticínios na respiração basal do solo, produtividade e remoção de nutrientes por Tifton 85 (*Cynodon* sp.). **Revista de Ciências Agrárias**, v. 42, n. 1, p. 155-165, 2019.

DE OLIVEIRA ANDRADE, J. J. et al. Performance of rendering mortars containing sludge from water treatment plants as fine recycled aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 159-168, 2018.

DENG, F. et al. Application of nanomaterials and nanotechnology in the reutilization of metal ion from wastewater. In: **Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization**. Elsevier, 2019. p. 149-178.

DENG, L. et al. Remoção de fósforo por material cimentício à base de magnésio: desempenho e mecanismos. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, p. 112172, 2024.

DENG, Y.; WHEATLEY, A. Mechanisms of phosphorus removal by recycled crushed concrete. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 2, p. 357, 2018.

DERBE, T.; TEMESGEN, S.; BITEW, M. A short review on synthesis, characterization, and applications of zeolites. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2021, p. 1-17, 2021.

DIAS, R. et al. Study of the potential of water treatment sludges in the removal of emerging pollutants. **Molecules**, v. 26, n. 4, p. 1010, 2021.

DOROFEEV, A. G. et al. Role of phosphate-accumulating bacteria in biological phosphorus removal from wastewater. **Applied Biochemistry Microbiology**, v. 56, p. 1-14, 2020.

DÜRR, M. Adsorption of Organic Molecules on Silicon Surfaces: Dynamics, Kinetics, and Control. **Surface Science and Electrochemistry**, p. 11 – 19, 2018.

DOS REIS, G. S. et al. Effect of concrete carbonation on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer. **Journal of cleaner production**, v. 256, p. 120416, 2020.

DOS REIS, G. S. et al. Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertiliser. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 8, n. 1, p. 103605, 2020.

- PEREIRA, M. et al. Dissolved air flotation optimization for treatment of dairy effluents with organic coagulants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101270, 2020.
- EHIOMOGUE, P.; AHUCHAOGU, I. I.; AHANEKU, I. E. Review of adsorption isotherms models. **Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering**, v. 14, n. 4, 2021.
- ELOVICH, S. Y.; ZAHBROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. *Journal of Physical Chemistry*, v. 13, p. 1761-1764, 1939.
- FANNY, E. K. et al. A critical review of contaminant removal by conventional and emerging media for urban stormwater treatment in the United States. **Water Research**, v. 187, p. 116434, 2020.
- FIA, F. R. L. et al. Dinâmica do fósforo em sistemas alagados construídos tratando água residuária da suinocultura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 25, n. 1, p. 79-86, 2020.
- FIDA, M et al. Water contamination and human health risks in Pakistan: a review. **Exposure and Health**, v. 15, n. 3, p. 619-639, 2023.
- FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.
- FU, M.; HEIJMAN, B.; HOEK, J. P. V. D. Removal of organic micropollutants from wastewater effluent: Selective adsorption by a fixed-bed granular zeolite filter followed by *in-situ* ozone-based regeneration. **Separation and Purification Technology**, v. 303, p. 122303, 2022.
- GHANI, L. A.; MAHMOOD, N. Z. Modeling domestic wastewater pathways on household system using the socio-MFA techniques. **Ecological Modelling**, v. 480, p. 110328, 2023.
- DE GODOY, L. G. G. et al. Production of supplementary cementitious material as a sustainable management strategy for water treatment sludge waste. **Case Studies in Construction Materials**, v. 12, p. e00329, 2020.
- GAO, P.; ZHANG, C. Study on phosphorus removal pathway in constructed wetlands with thermally modified sepiolite. **Sustainability**, v. 14, n. 19, p. 12535, 2022.
- GOMES, S. De Carvalho et al. Water treatment sludge conversion to biochar as cementitious material in cement composite. **Journal of Environmental Management**, v. 306, p. 114463, 2022.

GOMES, S. C. et al. Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. **Resources, conservation and recycling**, v. 145, p. 148-159, 2019.

GOMES, S. De Carvalho et al. Recycling of raw water treatment sludge in cementitious composites: effects on heat evolution, compressive strength and microstructure. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 161, p. 104970, 2020.

GONZÁLEZ, K. B et al. Use of sludge ash from drinking water treatment plant in hydraulic mortars. **Materials Today Communications**, v. 23, 100930, 2020.

GRANADOS-REYES, Judith et al. Assessment through FT-IR of surface acidity and basicity of hydrocalumites by nitrile adsorption. **Applied Clay Science**, v. 180, p. 105180, 2019.

GULHAN, H. et al. Use of water treatment plant sludge in high-rate activated sludge systems: A techno-economic investigation. **Science of The Total Environment**, v. 901, p. 166431, 2023.

HANNA, R. A. et al. Recycled cellular concrete to improve phosphorous removal by floating treatment wetlands: A pilot experiment for meat-processing factory's wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103766, 2023.

HARINDINTWALI, J.D. et al. Effects of ball milling on biochar adsorption of contaminants in water: A meta-analysis. **Science of Total Environment**, v. 882, p. 163643, 2023.

HASAN, H. A. et al. A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101035, 2020.

HEI, S et al. Redox environment inducing strategy for enhancing biological phosphorus removal in a full-scale municipal wastewater treatment plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 376, p. 134237, 2022.

HEMKEMEIER, T. A. et al. Repair mortars with water treatment plant sludge (WTPS) and sugarcane bagasse ash sand (SBAS) for more eco-efficient and durable constructions. **Journal of Cleaner Production**, v. 386, p. 135750, 2023.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water Air and Soil Pollution*, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HUANG, R. et al. Transformations of Phosphorus Speciation during (Hydro) thermal Treatments of Animal Manures. **Environmental Science Technology**, v. 52, n. 5, p. 3016–3026, 2018.

IBRAHIM, Taiwo Hassan et al. Biomethane potential and physicochemical characterization of cassava vinasse from ethanol distillery. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100338, 2022.

IIZUKA, Atsushi et al. Phosphorus adsorbent derived from concrete sludge (PAdeCS) and its phosphorus recovery performance. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 34, p. 11266-11273, 2012.

JANG, Y.; LEE, B. J.; LEE, J. W. Strength and Water Purification Properties of Environment-Friendly Construction Material Produced with the (D) PAOs and Zeolite. **Applied Sciences**, v. 9, n. 5, p. 972, 2019.

JIAN, Y. et al. Investigating the applicability of waste foam concrete for phosphorus recovery in real pig wastewater based on the effect of organic matter on the HAP crystallisation method. **Biochemical Engineering Journal**, v. 202, p. 109150, 2024.

Jl, L. et al. Hydrogen peroxide coordination-calcium salt precipitation for deep phosphorus removal from crude sodium tungstate solution. **Hydrometallurgy**, v.191, p. 105189, 2020.

Jl, Y. et al. Cl^- and Na^+ ions binding in slag and fly ash cement paste during early hydration as studied by ^1H , ^{35}Cl and ^{23}Na NMR. **Construction and Building Materials**, v. 266, p. 121606, 2021.

JONES, E. R. et al. Current wastewater treatment targets are insufficient to protect surface water quality. **Nature**, v. 3, p. 221, 2022.

KABOOSI, Kami; EMAMI, Khashayar. Interaction of treated industrial wastewater and zeolite on compressive strength of plain concrete in different cement contents and curing ages. **Case Studies in Construction Materials**, v. 11, p. e00308, 2019.

KALAM, S. et al. Isotermas de adsorção de surfactante: uma revisão. **ACS ômega**, v. 48, p. 32342-32348, 2021.

KHOURY, O. et al. Phosphorus recycling from waste activated sludge using the hydrothermal platform: Recovery, solubility and phytoavailability. **Waste Management**, v. 169, p. 23-31, 2023.

KIZINIEVIČ, O. et al. Eco-efficient recycling of drinking water treatment sludge and glass waste: development of ceramic bricks. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, p. 1228-1238, 2018.

KOCAK, Y.; TASCI, E.; KAYA, U. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 720-727, 2013.

KONNEH, M. et al. Adsorption and desorption of nutrients from abattoir wastewater: modelling and comparison of rice, coconut and coffee husk biochar. **Heliyon**, v.7, n. 11, 2021.

KUHN, D. C. et al. Development of aerated concrete waste/white cement composite for phosphate adsorption from aqueous solutions: Characterization and modeling studies. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 184, p. 109284, 2023.

KRIPTAVIČIUS, D.; GIRSKAS.; SKRIPKIŪNAS, G. Use of natural zeolite and glass powder mixture as partial replacement of portland cement: the effect on hydration, properties and porosity. **Materials**, v. 15, n. 12, p. 4219, 2022.

KUHN, D. C. et al. Optimization of efficiency in the removal of phosphorus in effluent from UASB type reactors through fad and sedimentation. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, v. 14, n. 3, p. 1034-1049, 2021.

KULDEYEV, E. et al. Estudo experimental sobre a aplicação de lodo de estação de tratamento de água como reagente para remoção de fosfato de águas residuais. **Water**, v. 15, n. 15, p. 2691, 2023.

LANGMUIR, I. The adsorption of the gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LIAO, Y. et al. Removal and recovery of phosphorus from solution by bifunctional biochar. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 139, p.109341, 2022.

LI, J. et al. Investigation of biomass slow pyrolysis mechanisms based on the generation trends in pyrolysis products. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 183, p. 327-338, 2024.

LI, J. et al. Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications. **Environmental technology & innovation**, v. 10, p. 264-274, 2018.

- LI, M. et al. Nutrients removal and substrate enzyme activities in vertical subsurface flow constructed wetlands for mariculture wastewater treatment: Effects of ammonia nitrogen loading rates and salinity levels. **Marine Pollution Bulletin**, v. 131, p. 142– 150, 2018.
- LI, W. et al. Synthesis and behavior of a magnetic composite based on crushed autoclaved aerated concrete for low-concentration phosphate removal. **Desalination Water Treat.**, v. 140, p. 189-198, 2019.
- LI, X et al. Facile method to granulate drinking water treatment residues as a potential media for phosphate oval. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, p. 124198, 2020.
- LI, Z. et al. Investigating the effect of carbon nanotube on early age hydration of cementitious composites with isothermal calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, p. 103513, 2020.
- LIN, H. et al. Improving sludge settling performance of secondary settling tank and simultaneously adsorbing nitrate and phosphate with surfactant modified zeolite (SMZ) ballasted flocculation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109650, 2023.
- LIU, B.; LIU, L.; LI, W. Effective removal of phosphorus from eutrophic water by using cement. **Environmental Research**, v. 183, p.109218, 2020.
- LIU, D. et al. Understanding the effect of particle size of waste concrete powder on phosphorus removal efficiency. **Construction and Building materials**, v. 236, p.117526, 2020.
- LIU, Xiao et al. Phosphorus removal from wastewater by waste concrete: influence of P concentration and temperature on the product. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 10766-10777, 2020.
- LOH, P-Y.; SHAFIGH, P.; IBRAHIM, Z. The pH measurement of cement-based materials: Effect of leaching time, leaching technique and water-to-solid ratio. **Construction and Building Materials**, v. 411, p. 134525, 2024.
- MABROUM, S. et al. Acid resistance of alkali-activated binders based on clays from phosphate mining by-products. **Journal of Building Engineering**, p. 110106, 2024.
- MAHANNA, H. et al. Recycling water treatment sludge into a novel eco-friendly core–shell lightweight aggregate and its application. **Clean Technologies and Environmental Policy**, p. 1-16, 2024.

MAHMODI, G. et al. From microporous to mesoporous mineral frameworks: An alliance between zeolite and chitosan. **Carbohydrate research**, v. 489, p. 107930, 2020.

MANCHISI, J. et al. Ironmaking and steelmaking slags as sustainable adsorbents for industrial effluents and wastewater treatment: a critical review of properties, performance, challenges and opportunities. **Sustainability**, v. 12, n. 5, p. 2118, 2020.

MANNINA, G. et al. Enhancing a transition to a circular economy in the water sector: The EU project wider uptake. **Water**, v. 13, n. 7, p. 946, 2021.

MARCHON, Delphine et al. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 112, p. 96-110, 2018.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; DE ALMEIDA, E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. **Chemosphere**, v. 303, p. 135006, 2022.

MARIMOUTOU, Maëva et al. Using a retention pond to capture agricultural contaminants from surface waters. **Science of The Total Environment**, v. 903, p. 166226, 2023.

MARTÍNEZ, M. S. et al. New Types and Dosages for the Manufacture of Low-Energy Cements from Raw Materials and Industrial Waste under the Principles of the Circular Economy and Low-Carbon Economy. **Materials**, v. 16, n. 2, p. 802, 2023.

MAZUCATO, V. S. H. et al. Behavior of partially saturated vertical flow constructed wetland in the removal of nitrogenated organic matter and phosphorus. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 56506-56520, 2020.

MINAS GERAIS. Deliberação normativa conjunta COPAM – CERH/MG Nº 8. Promulgada em 21 de novembro de 2022. Diário Executivo, Minas Gérias, MG, 2 dez. 2022. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=56521>. Acesso em: 4 de março de 2024.

MOFOKENG, D. S.; ADELEKE, R.; AIYEGORO, O. A. The analysis of physicochemical characteristics of pig farm seepage and its possible impact on the receiving natural environment. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, n. 8, p. 242-252, 2016.

MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; DE SOUZA SANTOS, L. V. Predicting the biosorption capacity of copper by dried *Chlorella pyrenoidosa* through response surface methodology and

artificial neural network models. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, p. 100041, 2020.

MOSA, A.; EL-GHAMRY, A.; TOLBA, M. Biochar-supported natural zeolite composite for recovery and reuse of aqueous phosphate and humate: batch sorption–desorption and bioassay investigations. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100807, 2020.

MUTTAKIN, M. et al. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 122, p. 795-805, 2018.

MYERS, T. G.; CABRERA-CODONY, A.; VALVERDE, A. On the development of a consistent mathematical model for adsorption in a packed column (and why standard models fail). **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 202, p. 123660, 2023.

NAJIMI, M. et al. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. **Construction and building materials**, v. 35, p. 1023-1033, 2012.

NANDIYANTO, A. B. D.; RAGADHITA, R.; FIANDINI, M. Interpretation of Fourier transform infrared spectra (FTIR): A practical approach in the polymer/plastic thermal decomposition. **Indonesian Journal of Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 113-126, 2023.

NATKUNARAJAH, K. et al. Analysis of the trend of pH changes of concrete pore solution during the hydration by various analytical methods. **Cement and Concrete Research**, v. 156, p. 106780, 2022.

NAYERI, D.; MOUSAVI, S. A. A comprehensive review on the coagulant recovery and reuse from drinking water treatment sludge. **Journal of environmental management**, v. 319, p. 115649, 2022.

NEDELICIU, C.E. et al. Global phosphorus supply chain dynamics: Assessing regional impact to 2050. *Global Food Security*, v. 26, p. 100426, 2020.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 5th ed. London: Pearson Education Limited, 2011. 846p.

NGUYEN, M. D. et al. Beneficial reuse of water treatment sludge in the context of circular economy. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102651, 2022.

NOBAHARAN, K. et al. Phosphorus Removal from Wastewater: The Potential Use of Biochar and the Key Controlling Factors. **Water**, v. 13, p. 517, 2021.

NOVOTNÝ, P. M. et al. The use of biochar made from biomass and biosolids as a substrate for green infrastructure: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 32, p. 100999, 2023.

RONI, N. ABD. et al. The vertical recycled concrete aggregate filter for removal of phosphorus in wastewater. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2021. p. 012038.

OBAIDEEN, K. The role of wastewater treatment in achieving sustainable development goals (SDGs) and sustainability guideline. **Energy Nexus**, v. 7, p. 100112, 2022.

OFOMAJA, A. E.; NAIDOO, E. B.; PHOLOSI, A. Intraparticle diffusion of Cr (VI) through biomass and magnetite coated biomass: A comparative kinetic and diffusion study. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 39-55, 2020.

ORFANOS, A. G.; MANARIOTIS, I. D. Algal biofilm ponds for polishing secondary effluent and resource recovery. **Journal of Applied Phycology**, v. 31, p. 1765-1772, 2019.

OZA, E. F. et al. Treatment of swine wastewater using anaerobic filters with different types of support media. *Bioscience Journal*, v. 35, n. 2, p. 561–569, 2019.

PANESAR, D. K. Supplementary cementing materials. In: **Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete**. Woodhead Publishing, 2019. p. 55-85.

PENG, L. et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. **Chemosphere**, v.197, p. 768-781, 2018.

PINTO, L. A. S. R. et al. Extração e quantificação das frações de fósforo orgânico no solo. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 34260 – 34278, 2020.

POSSAN, E. et al. Concreto com Resíduos de Estação de Tratamento de Água Úmidos e Calcificados: Análise em Macro e Microescala. **Waste and Biomass Valorization**, v. 15, n. 5, p. 2611-2623, 2024.

RAGANATI, F. et al. Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. **Chemical engineering research and design**, v. 134, p. 540-552, 2018.

RAGHAV, K.; SHARMA, T. Chapter 5- Carbonated nanofluids for EOR and improved carbon storage. **Nanotechnology for CO₂ Utilization in Oilfield Applications**, p. 71-84, 2022.

RAMÍREZ-ORTÍZ, A. E.; CASTELLANOS, F.; CANO-BARRITA, P. F. de J. Ultrasonic detection of chloride ions and chloride binding in Portland cement pastes. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 12, n. 1, p. 20, 2018.

RAHMAN, M. M. et al. Uma abordagem estatística para determinar modelos ideais para isotermas de adsorção classificadas pela IUPAC. **Energias**, v. 12, n. 23, pág. 4565, 2019.

RASHID, R. et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 9050-9066, 2021.

REZENDE, M. A. M. et al. Evaluation of reinforcement corrosion in cementitious composites modified with water treatment sludge. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, p. 1100-1108, 2023.

RIBEIRO, P. B. et al. Evaluation of the potential of coal fly ash produced by gasification as hexavalent chromium adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 28603-28613, 2019.

RODZENSKA, A. J. et al. Waste to phosphorus: A transdisciplinary solution to P recovery from wastewater based on the TRIZ approach. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112235, 2021.

RONI, N. A.; ADNAN, S. H.; HAMDAN, R. The efficiency of vertical recycled concrete aggregates as a filter for removal phosphorus in synthetic wastewater. **Journal of Applied Chemistry and Natural Resources**, v. 1, n. 1, 2019.

ROSA, D. M. et al. Swine Wastewater: Impacts On Soil, Plant, and Leachate. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 5, p. 928–939, 2017.

ROY, S. et al. Recent advances in understanding the ecophysiology of enhanced biological phosphorus removal. **Environmental biotechnology**, v. 67, p. 166 –174, 2021.

RUDŽIONIS, Ž. et al. Natural zeolite powder in cementitious composites and its application as heavy metal absorbents. **Journal of Building Engineering**, v. 43, p. 103085, 2021.

RUVIARO, A. S. et al. Use of calcined water treatment plant sludge for sustainable cementitious composites production. **Journal of Cleaner Production**, v. 327, p. 129484, 2021.

SAHA, A. et al. Phosphorus fractions in the sediment of a tropical reservoir, India: Implications for pollution source identification and eutrophication. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 44, p. 749 – 769, 2022.

SALEH, T. A. Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents: Properties and Applications in Environmental Remediation. **Academic Press**, 2022.

SALGOT, M.; FOLCH, M. Wastewater treatment and water reuse. **Environmental Science Health**, v. 2, p. 64 -74, 2018.

SALEH, T. A. Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. In: **Interface Science and Technology**. Elsevier, 2022. p. 99-126.

SALEHIN, S. et al. Effects of aging of ferric-based drinking water sludge on its reactivity for sulfide and phosphate removal. **Water Research**, v. 184, p. 116179, 2020.

SAMANTA, N. S. et al. Recycle of water treatment plant sludge and its utilization for wastewater treatment. In: **Resource Recovery in Drinking Water Treatment**. Elsevier, p. 239-264, 2023.

SARAYA, Mohamed E.; THABET, Mohamed S. Characterization and evaluation of natural zeolite as a pozzolanic material. **Al-Azhar Bulletin of Science**, v. 29, n. 1-A, p. 17-34, 2018.

SCHOTT, J. A. et al. FTIR investigation of the interfacial properties and mechanisms of CO₂ sorption in porous ionic liquids. **Green Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 392-401, 2021.

SHABIR, M. et al. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 112, p. 1-19, 2022.

SHAHMANSOURI, A. A.; BENGAR, H. A.; AZARIJAFARI, H. Life cycle assessment of eco-friendly concrete mixtures incorporating natural zeolite in sulfate-aggressive environment. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121136, 2021.

SHAIKHIEV, I. G. et al. Drinking-Water-Treatment Wastes as Sorption Materials for Purifying Aqueous Environments from Pollution. Part 1. Iron-Containing Water-Treatment Sludge. A Review. **Polymer Science, Series D**, v. 16, n. 3, p. 589-598, 2023.

SHAKOOR, M. B.; YE, Z. L.; CHEN, S. Engineered biochars for recovering phosphate and ammonium from wastewater: A review. *The Science of the total environment*, v.779, p.2021.

- SHEKARCHI, M. et al. Natural zeolite as a supplementary cementitious material—A holistic review of main properties and applications. **Construction and Building Materials**, v. 409, p. 133766, 2023.
- SILVA, R. R.; SIQUEIRA, E. Q.; NOGUEIRA, I. S. Impactos ambientais de efluentes de laticínios em curso d'água na Bacia do Rio Pomba. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, p. 217-228, 2018.
- SINGH, Manager Rajdeo; GANARAJ, Kuntikana; SABLE, Pandurang Damodar. Surface mediated Ca-phosphate biomineralization and characterization of the historic lime mortar, Janjira Sea Fort, India. **Journal of Cultural Heritage**, v. 44, p. 110-119, 2020.
- SOMASHEKARA, D.; MULKY, L. Sequestration of contaminants from wastewater: a review of adsorption processes. **ChemBioEng Reviews**, v. 10, n. 4, p. 491-509, 2023.
- STROMER, B. S.; WOODBURY, B.; WILLIAMS, C. F. Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models. **Chemosphere**, v. 193, p. 912-920, 2018.
- SUNARYANI, A. et al. Eutrophication in Lake Batur: Current status and management strategies. In: **E3S Web of Conferences**. EDP Sciences, 2024. p. 03013.
- TAFAREL, N. F. et al. Avaliação das propriedades do concreto devido à incorporação de lodo de estação de tratamento de água. **Revista Matéria**, v.21, n.4, p. 974 - 986, 2016.
- TRAN, H. S. et al. Autoclaved aerated concrete grains as alternative absorbent and filter media for phosphorus recovery from municipal wastewater: A case study in Hanoi, Vietnam. **Environmental Technology & Innovation**, v. 31, p. 103175, 2023.
- TRAN, Y. T. et al. Natural zeolite and its application in concrete composite production. **Composites Part B: Engineering**, v. 165, p. 354-364, 2019.
- TRUONG, P.T.; KIM, D. J. Phosphate removal using thermally regenerated Al adsorbent from drinking water treatment sludge. **Environmental Research**, v. 196, p. 110877, 2021.
- TURYASINGURA, M. et al. Optimisation of eggshell-zeolite composite as a potential surfactant adsorbent for hand-washing wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 7, p. 100284, 2023.

URBAN, R. C.; NAKADA, L. Y. K.; LIMA I. R. A system dynamics approach for large-scale water treatment plant sludge management: A case study in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 419, p. 138105, 2023.

VAZ, S. A. et al. Recent reports on domestic wastewater treatment using microalgae cultivation: Towards a circular economy. **Environmental Technology & Innovation**, v. 30, p. 103107, 2023.

VELARDE, L. et al. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. **Chemosphere**, v. 328, p. 138508, 2023.

VENKITESHWARAN, K.; MCNAMARA, P. J.; MAYER, B. K. Meta-analysis of non-reactive phosphorus in water, wastewater, and sludge, and strategies to convert it for enhanced phosphorus removal and recovery. **The science of the total environment**, v. 644, p. 661–674, 2021.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, UFMG, Belo Horizonte. Minas Gerais. v.1, 4a ed., 472 p., 2014.

SILVA, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. **Rev. Ampl.** Brasília, Distrito Federal: Embrapa Informação Tecnológica, 2ed., 627 p., 2009.

WANG, G. C. 13-Slag use in cement manufacture and cementitious applications. **The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction; Wang, GC, Ed**, p. 305-337, 2016.

WANG, J.; GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. **Chemosphere**, v. 309, p. 136732, 2022.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, Q.; ZHANG, J.; HO, J. C. M. Zeolite to improve strength-shrinkage performance of high-strength engineered cementitious composite. **Construction and Building Materials**, v. 234, p. 117335, 2020.

WANG, Z. et al. Simultaneous adsorption of phosphate and zinc by lanthanum modified zeolite. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101906, 2021.

WANG, Z. et al. Research progress on the chloride binding capability of cement-based composites. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 128, n. 5, p. 238-253, 2020.

WEBER JR., W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v.89, n.2, p.31-39, 1963.

WU, F.; YU, Q.; BROUWERS, H. J. H. Phosphorus removal enhancement by porous adsorptive mortar using miscanthus and steel slag for highly adsorptive concrete. ***Construction and Building Materials***, v. 295, p. 123686, 2021.

XU, Jing et al. Local acid strength of solutions and its quantitative evaluation using excess infrared nitrile probes. ***The Journal of Physical Chemistry Letters***, v. 11, n. 3, p. 1007-1012, 2020.

XUAN, Z.; JUN, Z. Influence of zeolite addition on mechanical performance and shrinkage of high strength engineered cementitious composites. ***Journal of Building Engineering***, v. 36, p. 102124, 2021.

XUE, Q. et al. The current phosphate recycling situation in China and Germany: a comparative review. ***Frontiers of Agricultural Science and Engineering***, v.6, n. 4, p. 403 - 418, 2019.

YANG, J. et al. Thermally activated drinking water treatment sludge as a supplementary cementitious material: Properties, pozzolanic activity and hydration characteristics. ***Construction and Building Materials***, v. 365, p. 130027, 2023.

YUSUF, M. O. Bond characterization in cementitious material binders using Fourier-transform infrared spectroscopy. ***Applied Sciences***, v. 13, n. 5, p. 3353, 2023.

YU, X. et al. Phosphorus adsorption from aqueous solutions using different types of cement: kinetics, isotherms, and mechanisms. ***RSC advances***, v. 14, n. 22, p. 15637-15646, 2024.

ZHANG, J.; FU, W. Sponge effect of aerated concrete on phosphorus adsorption-desorption from agricultural drainage water in rainfall. ***Soil and Water Research***, v. 15, p. 220 - 227, 2020.

ZHANG, J. et al. Effective solution for low shrinkage and low permeability of normal strength concrete using calcined zeolite particles. ***Construction and Building Materials***, v. 160, p. 57-65, 2018.

ZHANG, J.; WANG, Q.; ZHANG, J. Shrinkage of internal cured high strength engineered cementitious composite with pre-wetted sand-like zeolite. ***Construction and Building Materials***, v. 134, p. 664-672, 2017.

ZHANG, Z. et al. Reaction mechanism of alkali-activated brick clay mill residues. **Construction and Building Materials**, v. 341, p. 127817, 2022.

ZHENG, X et al. Internal curing mechanism of zeolite pretreated with NaCl under microwave and ultrasonic conditions. **Journal of Building Engineering**, v. 78, p. 107633, 2023.

ZHU, S. et al. Exploration of adsorption mechanism of 2-phosphonobutane-1, 2, 4-tricarboxylic acid onto kaolinite and montmorillonite via batch experiment and theoretical studies. **Journal of hazardous materials**, v. 403, p. 123810, 2021.

ZUO, H.; LIU, Z. Thermal and structural analysis of the reaction mechanisms during the preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by urea phosphate activation. **Cellulose**, v. 31, n. 2, p. 793-808, 2024.