

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**DETERMINAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DO LEITO CONTENDO  
DOLOMITA PARA REMOÇÃO DE FOSFATO EM UMA COLUNA DE  
ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PEDRO NOGUEIRA DA GAMA**

**PORTOALEGRE, RS**

**2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**DETERMINAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DO LEITO CONTENDO  
DOLOMITA PARA REMOÇÃO DE FOSFATO EM UMA COLUNA DE  
ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

**PEDRO NOGUEIRA DA GAMA**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como  
requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro  
Químico.

**Orientadora: Dr. Liliana Amaral Féris**  
**Coorientadoras: Dr. Keila Guerra Pacheco Nunes**  
**Msc. Ivone Vanessa Jurado**

**PORTOALEGRE, RS**

**2019**

ii      Determinação dos parâmetros operacionais para remoção de fosfato por  
adsorção em coluna de leito fixo contendo dolomita

---

## Agradecimentos

Aos meus pais, Flávio e Maristela, que são minha inspiração e meu exemplo. Sem eles não estaria aonde estou e por isso sou imensamente grato;

Ao meu irmão Felipe, minha irmã Fernanda, minha família e amigos que sempre me apoiaram e estiverem por mim em todos os momentos;

À professora Liliana Amaral Féris, pelo acolhimento no grupo de pesquisa e no laboratório e pela confiança em aceitar meu trabalho estar sob sua orientação;

À minha coorientadora, Keila Guerra Pacheco Nunes, pela ajuda no entendimento e desenvolvimento dos temas estudados e experimentos realizados;

A todos que de algum modo colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho de conclusão,

Meus sinceros e profundos agradecimentos.



## Resumo

A presença excessiva de fósforo em ambientes aquáticos leva à eutrofização, fenômeno que pode levar à morte a vegetação aquática submersa. Observa-se que a remoção de fósforo em sistemas de tratamento de efluentes convencionais não é completa, sendo necessário a utilização de outros métodos e tecnologias. Entre os processos, a adsorção apresenta características promissoras sob os aspectos econômicos e de eficiência, onde em processos industriais ela é geralmente conduzida de forma contínua em uma coluna de leito fixo, utilizando camadas inertes para imobilização do adsorvente, a fim de promover melhor distribuição do fluxo e evitar perda de massa. Neste contexto, o presente trabalho buscou determinar a configuração do leito em uma coluna de adsorção em leito fixo para remoção de fosfato. O sólido estudado foi a dolomita comercial, com granulometria menor que 0,355 mm. Foram realizados ensaios preliminares de adsorção em batelada para avaliar a escolha do sólido inerte à ser utilizado na coluna de leito fixo. Os materiais utilizados foram algodão comercial, areia fina (0,25 mm) e areia grossa (0,85 mm). Dentre os sólidos testados, o desempenho do algodão não foi satisfatório, visto que houve interferência na concentração de fosfato medida antes e após contato com material nas condições estabelecidas. Posteriormente foram realizados ensaios para determinação da configuração do leito. Nesses ensaios foi utilizado água como solução de alimentação, vazão de 13,3 mL.min<sup>-1</sup> e 3 g de dolomita, variando a altura da camada de areia fina (0,9 e 3 cm) e da camada de areia grossa (1, 3,4 e 6,8 cm). A configuração que conseguiu manter a camada de dolomita imobilizada no leito foi composta de, em ordem de camada inferior para superior, 10 g de areia grossa, 10 g de areia fina, 3 g de dolomita, 10 g de areia fina e 10 g de areia grossa. Já nos estudos dos parâmetros que podem gerar influência na adsorção, foi avaliado a variação de pH da solução de alimentação (4 e 11), vazão (10, 11,6 e 13,3 mL.min<sup>-1</sup>), altura da camada adsorvente (0,5 e 1 cm) e altura da inerte (3,4 e 5,1 cm). Os resultados mostraram que a variação da configuração da camada inerte não influenciou na remoção de fosfato, enquanto que o aumento da camada de adsorvente leva a maiores tempos de saturação e melhor desempenho da coluna. Com 1,5 g de dolomita e pH da solução inicial em 4 se obteve tempo de saturação de aproximadamente 30 min e aumentando a massa de adsorvente para 3 g o tempo de saturação foi em torno de 80 min. Na avaliação da vazão, ensaios em pH 4 mostraram que o aumento da vazão melhora o desempenho da coluna, enquanto que em pH 11 o comportamento foi o oposto. Essa divergência de comportamento pode estar relacionada com a dissolução da dolomita em Ca<sup>+2</sup>, levando a precipitação de fosfato de cálcio, simultaneamente ao processo de adsorção. Apesar de ser necessário mais estudos para entender a adsorção de fosfato em coluna de leito fixo contendo dolomita, os resultados indicaram que o processo de adsorção apresenta grande potencial para a resolução do problema representado pela contaminação de fósforo em água e efluentes. Como principal resultado do presente estudo, a configuração do leito determinada mostrou-se eficiente na manutenção do leito durante os ensaios.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1	Poluição aquática e sua origem .....	3
2.2	Contaminação de fósforo em meios aquáticos .....	4
2.3	Tecnologia de tratamento de água .....	5
2.4	Adsorção .....	7
2.4.1	Materiais adsorventes .....	8
2.4.1.1	Dolomita .....	8
2.4.2	Mecanismos de adsorção .....	9
2.4.3	Tipos de equipamento utilizados para adsorção .....	9
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>12</b>
3.1	Materiais .....	12
3.2	Metodologia Experimental .....	12
3.2.1	Sistema Descontínuo – Batelada .....	12
3.2.2	Sistema Contínuo - Coluna de Leito Fixo .....	12
3.2.3	Metologia Análítica .....	14
3.2.3.1	Sistema Descontínuo – Batelada .....	14
3.2.3.2	Sistema Contínuo - Coluna de Leito Fixo .....	15
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>17</b>
4.1	Ensaio em batelada com sólido inerte .....	17
4.2	Ensaio em coluna de leito fixo .....	17
4.2.1	Influência da variação da massa de sólido inerte .....	22
4.2.2	Influência da variação da massa de sólido adsorvente .....	23
4.2.3	Influência da variação da vazão .....	24
4.2.4	Influência da variação do pH da solução sintética de fosfato .....	26
4.2.5	Desempenho da coluna .....	29
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>31</b>
<b>6</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>33</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Esquema de uma partícula adsorvente. ....	7
<b>Figura 2.2:</b> Curva de ruptura de um caso real de adsorção. ....	10
<b>Figura 3.1:</b> Diagrama do sistema de adsorção em coluna utilizado. ....	13
<b>Figura 3.2:</b> Curva de calibração para determinação de concentração de fosfato pelo método de adição de metavanadato de molibdênio. ....	14
<b>Figura 4.1:</b> Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo apenas dolomita para formação do leito fixo. ....	18
<b>Figura 4.2:</b> Fotos da coluna de leito fixo no ensaio contendo dolomita e 3 g de areia grossa. ....	19
<b>Figura 4.3:</b> Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo dolomita e 10 g de areia grossa. ....	19
<b>Figura 4.4:</b> Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo dolomita e areia grossa (10 g na parte inferior e 20 g na superior). ....	20
<b>Figura 4.5:</b> Fotos da coluna de leito fixo no ensaio contendo dolomita e ambos sólidos inertes (3 g). ....	21
<b>Figura 4.6:</b> Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo dolomita e ambos sólidos inertes (10 g). ....	22
<b>Figura 4.7:</b> Curvas de adsorção para diferentes massas de sólido inerte. ....	23
<b>Figura 4.8:</b> Curvas de adsorção para diferentes massas de material adsorvente. ....	23
<b>Figura 4.9:</b> Curvas de adsorção para diferentes vazões em pH natural. ....	24
<b>Figura 4.10:</b> Curvas de adsorção por volume tratado em pH natural. ....	25
<b>Figura 4.11:</b> Curvas de adsorção para diferentes pHs e vazões. ....	27
<b>Figura 4.12:</b> Curvas de adsorção para diferentes pHs e vazões por volume tratado. ....	27
<b>Figura 4.13:</b> Curvas de adsorção para diferentes pHs. ....	28

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Diferentes possíveis tratamentos da água e suas classificações. ....	6
<b>Tabela 3.1:</b> Ensaios para determinação da configuração do leito. ....	13
<b>Tabela 4.1:</b> Desempenho da coluna para diferentes condições de operação. ....	29
<b>Tabela 4.2:</b> Desempenho da coluna de leito fixo para os diferentes ensaios. ....	30

## Lista de Símbolos

$C_0$  - Concentração da alimentação/inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C$  - Concentração no tempo ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$t$  - Tempo (min).

$Q$  - Vazão de alimentação ( $\text{mg.min}^{-1}$ ).

$t_{sat}$  - Tempo para a saturação do leito (min).

$q_{tot}$  - Capacidade total da coluna (mg).

$q_{bed}$  - Capacidade do leito ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$m$  - Massa de adsorvente que compõe o leito (g).

$W$  - Quantidade de adsorbato alimentada na coluna até a saturação do leito (g).

$P$  - Desempenho do leito (%).

$V_t$  - Volume tratado até a saturação por grama de adsorvente ( $\text{mL.g}^{-1}$ ).

$K_{ps}$  - Constante do produto de solubilidade.

$R^2$  - Coeficiente de determinação.

## Lista de Abreviaturas e Siglas

*P* - Fósforo.

*P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* - Pentóxido de fósforo.

*P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* – Pirofosfato.

*P<sub>total</sub>* - Fósforo total.

*Ca* – Cálcio.

*CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* – Dolomita.

*CaCO<sub>3</sub>* - Carbonato de cálcio.

*Ca<sup>2+</sup>* - Íon cálcio.

*Mg<sup>2+</sup>* - Íon magnésio.

*Al<sup>3+</sup>* - Íon alumínio.

*Fe<sup>2+</sup>* - Íon ferroso.

*ATP* - Trifosfato de Adenosina.

*pH* - Potencial hidrogeniônico.

*CONAMA* - Conselho Nacional do Meio Ambiente.

*ZTM* - Zona de Transferência de Massa.

*UV* - Ultravioleta.

*LASOP* - Laboratório de Separação e Operações Unitárias.



# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos 50 anos, devido ao elevado crescimento populacional e à busca por melhor qualidade de vida, ocorreu um aumento na produção industrial e agrícola caracterizada pela intensa fabricação e utilização de compostos químicos sintéticos. Por ser um recurso natural de fonte esgotável, os problemas referentes à deterioração da qualidade da água são objetos de preocupação de todos. Assim, é vital termos conhecimento e compreensão das fontes de poluição da água e seus efeitos. A poluição aquática é particularmente perigosa, pois os seres vivos ficam expostos a contaminantes de forma contínua e, inclusive, através das gerações. Esta situação pode gerar efeitos cumulativos, detectados quando já se tornaram irreversíveis (DAUGHTON; TERNES, 2008).

Entre os fenômenos poluidores da água, pode-se considerar a eutrofização, gradativa concentração de nutrientes em corpos d'água, como o mais complexo por se tratar de um processo de base química e biológica, difícil de ser previsto (ROSA *et al.*, 2012). A fonte de fósforo no ambiente pode ser tanto natural como artificial. Entre os processos artificiais, se tem principalmente o aporte de efluentes domésticos e industriais não tratados e a deposição de particulados de origem antrópica (ESTEVES, 2011).

Os processos de tratamento biológico convencionais possuem capacidade limitada de remoção de fosfato. Conseqüentemente, parte de fosfato solúvel permanece no efluente de processos de tratamento biológico (AKAY *et al.*, 1998). Assim, é de grande importância o desenvolvimento de tecnologias e métodos que complementam os tratamentos de efluentes normalmente utilizados. Alternativas de tratamentos terciários incluem os processos oxidativos avançados, a desinfecção, a separação por membranas e a adsorção.

Em processos industriais, a adsorção geralmente é conduzida de forma contínua em uma coluna de leito fixo, onde o efluente a ser tratado atravessa o leito que contém o adsorvente com velocidade constante (GEANKOPLIS, 1993). Neste sentido, a condução de testes rápidos de coluna em pequena escala é importante para compreender a dinâmica de adsorção do poluente e possibilitar a sua aplicação em escala real (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015, NUYEN *et al.*, 2011).

Em ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, geralmente utilizam-se camadas contendo material inerte, com o objetivo de facilitar a distribuição do fluxo e imobilizar a camada adsorvente na coluna. Ao utilizar camadas inertes para evitar a migração de material

adsorvente pelas saídas superiores e inferiores, evita-se a perda de massa e com isso se obtém resultados confiáveis (AL-JANABI *et al.*, 2018).

O presente trabalho tem como objetivo determinar os parâmetros operacionais para remoção de fosfato por adsorção em dolomita utilizando coluna de leito fixo. Para isso, a influência dos fatores como o pH do meio, a vazão de alimentação da solução de fosfato, altura da camada adsorvente e da camada de sólido inerte serão avaliadas no desempenho do processo contínuo.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Poluição aquática e sua origem

O suprimento de água no planeta Terra pode ser encontrado nas 5 partes do ciclo hidrológico. Em torno de 97 % da água da Terra é encontrada nos oceanos. Outra fração está presente como vapor d'água na atmosfera (nuvens). Parte da água está contida em estado sólido na forma de gelo e neve nas geleiras e calotas polares. A água superficial é encontrada em lagos, córregos e reservatórios, enquanto a água subterrânea está localizada em aquíferos abaixo da superfície (MANAHAN, 2001).

Há uma forte conexão entre a hidrosfera e a litosfera, e as atividades humanas afetam ambas (MANAHAN, 2001). Nos últimos 50 anos ocorreu um aumento da produção industrial e agrícola devido ao elevado crescimento populacional e à busca por melhor qualidade de vida. Esse aumento é caracterizado pela intensa produção e utilização de compostos químicos sintéticos, como inseticidas, herbicidas, plásticos, etc.). Os resíduos gerados por esses compostos acabam na maioria das vezes por aportar nos recursos hídricos, consequentemente alterando a qualidade da água (ROSA *et al.*, 2012).

Apesar de ser um recurso considerado renovável, por se repor através do ciclo hidrológico, devido à sua crescente escassez pelo aumento do consumo e da poluição dos corpos d'águas, a água é estimada a se tornar cada vez mais uma fonte de tensão e competição por parte de diversas nações, fazendo que os problemas relacionados à deterioração da qualidade se tornem objetos de preocupação. O conhecimento e a compreensão dos poluentes aquáticos são essenciais para o controle destes em um ambiente seguro e economicamente sustentável (ROSA *et al.*, 2012).

A introdução de poluentes nos sistemas aquáticos é sempre uma perturbação com potencial de iniciar uma série de reações químicas e biológicas. Os efeitos nocivos podem afetar os organismos de uma forma direta e relativamente rápida, ou de uma forma indireta, geralmente ao longo de um período de tempo. Quando a introdução do poluente cessa, é importante saber se o sistema afetado voltará às suas condições originais, uma vez que nem sempre isso acontece (CARAPETO, 1999).

Entre os fenômenos poluidores da água, pode-se considerar a eutrofização como o mais complexo por se tratar de um processo de base química e biológica, difícil de ser previsto. Em regiões de clima tropical, a dificuldade de previsão é ainda maior, pois a dinâmica dos

processos é bastante acelerada em virtude das altas temperaturas. Na América Latina, existem diversos ambientes eutrofizados como o Lago de Chapala, no México, o Lago de Ypacaraí, no Paraguai, e o Lago de Amatitlán, na Guatemala. No Brasil, diversos reservatórios urbanos têm apresentado eutrofização como a Represa de Guarapiranga, em São Paulo e a Lagoa da Pampulha, em Belo Horizonte (ROSA *et al.*, 2012).

Nomeia-se por eutrofização cultural a aceleração causada pelo homem no processo natural de eutrofização. Esta aceleração é, muitas vezes, provocada por descargas de dejetos orgânicos e/ou nutrientes. Sabendo-se que o fósforo e o nitrogênio são os elementos que, na maior parte das vezes, agem como limitantes para o florescimento de comunidades fito planctônicas, e é a eles que se refere quando se aborda o problema de eutrofização cultural (CARAPETO, 1999).

## 2.2 Contaminação de fósforo em meios aquáticos

Há muito é conhecida a importância do fósforo nos sistemas biológicos. Esta importância deve-se à participação deste elemento em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, tais como: armazenamento de energia (fração essencial da molécula de ATP) e estruturação da membrana celular (através de fosfolipídios) (ESTEVES, 2011).

A ocorrência de fósforo em águas naturais e em águas residuais se dá quase que exclusivamente sob a forma de fosfato. O fosfato presente em ecossistemas aquáticos continentais tem origem de fontes naturais e artificiais (MANSOR, 2005).

Dentre as fontes naturais, as rochas da bacia de drenagem constituem a fonte básica de fosfato para os ecossistemas aquáticos continentais. O fosfato liberado da rocha por intemperização é carregado pelas águas de escoamento superficial e atinge os diferentes ecossistemas aquáticos (ESTEVES, 2011). Uma vez presente nas águas, grande parte acaba em sedimentos profundos (formação de novas rochas fosfatadas) e outra parte é assimilada pelos organismos aquáticos, principalmente os produtores primários, sob a forma de fósforo inorgânico dissolvido, incorporando assim na parte viva do ecossistema (fósforo orgânico) (SPELLMAN, 2003; DAVIS; MASTEN, 2004). O fósforo é devolvido ao ambiente por meio dos organismos decompositores que degradam a matéria orgânica oriunda da excreção e da morte de plantas e animais, passando por vários níveis tróficos antes de retornar ao sedimento (SPELLMAN, 2003).

Outros fatores naturais que permitem o aporte de fosfato podem ser apontados, como: material particulado presente na atmosfera e o fosfato resultante da decomposição de organismos de origem alóctone. Entre as fontes artificiais de fosfato, as mais importantes são: esgotos domésticos e industriais e material particulado de origem industrial contido na atmosfera (ESTEVES, 2011).

Em águas naturais o teor de fósforo (P) não ultrapassa normalmente 1 mg/L de  $P_2O_5$  (ALVES, 2007). As águas residuais tipicamente contêm aproximadamente uma concentração entre 10 mg/L a 30 mg/L de fosfato, que pode ser encontrado como ortofosfato, polifosfato ( $P_2O_7$ ) e fósforo orgânico (CORBITT, 1998). Antes do desenvolvimento de detergentes sintéticos, o teor de fósforo inorgânico em águas variava geralmente de 2 a 3 mg/L e as formas orgânicas, de 0.5 a 1 mg/L. A maior parte do fósforo inorgânico devia-se a resíduos humanos, como a degradação metabólica das proteínas e a eliminação dos fosfatos libertados na urina (SAWYER *et al.*, 1994).

O principal efeito do aumento da concentração de P nas águas superficiais é a eutrofização. A eutrofização consiste no enriquecimento das águas por nutrientes (geralmente azoto e fósforo, embora seja normalmente o fósforo o nutriente mais limitante dos dois) que proporcionam um rápido crescimento do fito plâncton, provocando um aumento da turbidez da água. Este aumento de turbidez faz com que as algas que se encontram em maior profundidade deixem de receber luz, e estas impossibilitadas de realizar a fotossíntese, acabam por morrer e entram em decomposição. Com a perda da vegetação aquática submersa, o alimento, o habitat e o oxigénio libertado pela fotossíntese desaparece. Apesar de o fito plâncton ser constituído também por organismos fotossintéticos, o oxigénio é libertado junto da superfície da água, que acaba por saturar e libertá-lo para a atmosfera. Assim, o oxigénio que é liberado pela fotossíntese do fito plâncton não atinge a zona profunda da água (HAMMER; HAMMER, 2003; DAVIS; MASTEN, 2004).

A existência de baixas concentrações de oxigénio na água pode ser um fenómeno sazonal ou um fenómeno noturno em sistemas altamente produtivos. Em sistemas fechados, durante a noite, uma queda rápida na concentração de oxigénio dissolvido, pode levar à morte de milhares de exemplares de várias espécies (CARAPETO, 1999).

É possível recuperar sistemas aquáticos anteriormente eutrofizados recuperando a qualidade da água como é o caso da Represa de Paranoá, em Brasília (ROSA *et al.*, 2012).

Não existe uma concentração crítica de P internacionalmente aceita para as águas superficiais, a fim de se evitar a eutrofização. No Brasil, a Resolução CONAMA 20/86 estabelece, para rios classe 2, teores máximos permitidos de  $P_{total}$  iguais a  $0,0025 \text{ mg.L}^{-1}$ . A proposta de alteração desta Resolução, denominada CONAMA 357/05, considera os diferentes ambientes aquáticos e apresenta, para rio classe 2, teores máximos de  $P_{total}$  em ambientes lântico/transição/lótico iguais a  $0,030/0,050/0,100 \text{ mg.L}^{-1}$ , de acordo com o pH (MANSOR, 2005).

### 2.3 Tecnologia de tratamento de água

A remoção ou degradação de um determinado poluente varia de acordo com o grupo ao qual pertence a molécula (Rodrigues, 2009). De forma geral, ao passar por uma estação de tratamento, ele pode ter três destinos: ser biodegradável, e, portanto, ser mineralizado a gás

carbônico e água; sofrer processo metabólico com degradação parcial; ou ter caráter persistente e permanecer inalterado (BILA; DEZOTTI, 2003).

A Tabela 2.1 exemplifica esses tratamentos de acordo com sua classificação.

**Tabela 2.1:** Diferentes possíveis tratamentos da água e suas classificações.

PRELIMINAR	PRIMÁRIO	SECUNDÁRIO	TERCIÁRIO
Gradeamento/ Desarenação	Coagulação/ Floculação/ Sedimentação/ Flotação	Processos Biológicos	Processos Biológicos ou Físico-Químicos
Remoção de sólidos grosseiros, areia, óleos e gorduras	Remoção de sólidos suspensos	Remoção de sólidos dissolvidos	Remoção de Poluentes em Concentrações Residuais

Fonte: Rohloff (2011).

Os processos de tratamento biológico convencional, como operações de lodo ativado e filtro de leito, possuem capacidade limitada de remoção de fosfato, ditada pela capacidade de absorção de fosfato dos microrganismos durante a fase de crescimento. Consequentemente, parte de fosfato solúvel permanece no efluente de processos de tratamento biológico. Quando a remoção de fosfato é uma prioridade, o tratamento químico precisa suplementar ou até substituir tratamentos biológicos convencionais. Tipicamente, efluentes domésticos contém uma concentração total de fósforo de aproximadamente 25 mg/L, enquanto que efluentes industriais (como de produção de detergentes e processos de revestimento metálico) podem conter níveis de fosfato consideravelmente mais altos (AKAY *et al.*, 1998).

Tratamentos biológicos convencionais removem cerca de 10 a 30% do fósforo presente em águas contaminadas, já que os micro-organismos utilizam fósforo apenas para síntese celular e transporte de energia (CAN; YILDIZ, 2006). Por outro lado, a remoção de fosfato por precipitação química, apesar de efetiva, é custosa e produz lodo que necessitaria ser tratado posteriormente. Devido a isso, há uma necessidade de encontrar métodos alternativos para a remoção de fosfatos. Como alternativa para a remoção de fosfato, a adsorção está recebendo atenção como uma das técnicas mais promissoras, devido a alta eficiência, manuseio fácil, a viabilidade de diferentes materiais adsorventes, custo por eficiência e a capacidade de regenerar e reutilizar os sólidos adsorventes (ZHANG *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009).

O fenômeno de adsorção é governado pelas propriedades físicas e químicas do material usado como adsorvente, ao qual materiais ricos em cálcio (Ca) vêm sendo de interesse devido a interação forte entre fosfatos e alguns compostos Ca. De acordo com Chen *et al.* (2009), as vantagens de remoção de fosfato por adsorção incluem a não necessidade de precipitantes, evitar o aumento de volume de lodo gerado, a fácil desidratação do produto e potencial reuso do produto desidratado como fonte de fósforo. Song *et al.* (2006), ainda declararam que a formação de fosfatos cálcicos é uma boa abordagem para a recuperação de fósforo já que

fosfatos cálcicos são a composição efetiva de rochas fosfatadas e, com isso, amplamente aceita pela indústria como uma fonte de fosfato.

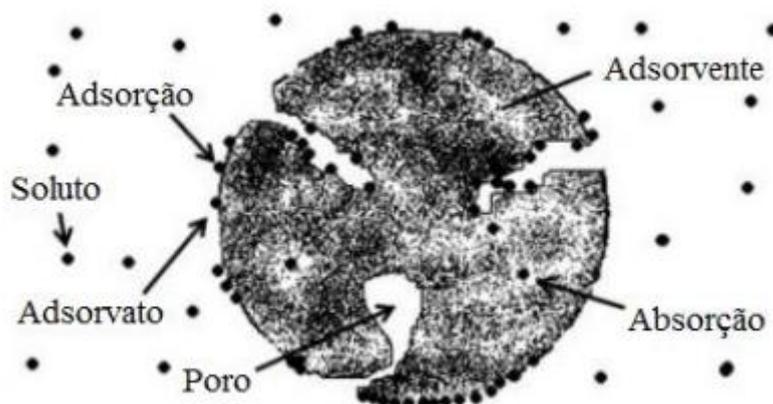
## 2.4 Adsorção

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuais. Esse processo é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes das mesmas (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005). O processo de adsorção também é usado na purificação de gases e como meio de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios. As indústrias químicas e de óleo fazem uso extensivo da adsorção na limpeza e purificação de efluentes e desidratação de gases (HINES; MADDOX, 1985). Verifica-se também a presença deste processo na remoção de corantes de águas residuais (STEPHEN, 2005).

A adsorção é o fenômeno físico-químico na qual ocorre a migração de um ou mais componentes da fase fluida para a superfície de um sólido. Essa transferência tem como força motriz a diferença de concentração entre o fluido e a superfície do sólido (BORBA, 2006). Para completar a separação, o constituinte adsorvido deve ser removido do sólido (FOUST; CLUMP, 1982; MCCABE *et al.*, 1993). O fenômeno em que ocorre a penetração de um soluto em um sólido é chamado de absorção. Tanto a adsorção quanto a absorção são processos abrangidos de forma geral pelo termo sorção (PERRY *et al.*, 1997).

Adsorvato é o termo que se refere à espécie química no seu estado adsorvido, enquanto que o composto na fase fluida (antes da adsorção) é chamado de soluto. A fase sólida onde ocorrem os fenômenos de sorção é denominada adsorvente. Além do sistema sólido-líquido, a adsorção também pode ocorrer entre as interfaces gás-líquido e gás-sólido (DABROWSKI, 2001). A Figura 2.1 traz uma ilustração dos processos de adsorção e absorção e ainda elucida os conceitos de soluto, adsorvato e adsorvente.

**Figura 2.1:** Esquema de uma partícula adsorvente, exemplificando a diferença entre adsorção, absorção, adsorvente, adsorvato e soluto.



Fonte: Montanher *et al.* (2007).

Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos porosos de alta área superficial (Borba, 2006).

## 2.4.1 Materiais adsorventes

Conforme dito anteriormente, os adsorventes são sólidos muito porosos, que oferecem sítios para a adsorção devido à sua elevada área superficial. Partículas maiores possuem elevada resistência no interior dos poros, inviabilizando a difusão na superfície interna, sendo preferíveis às de menor granulometria.

As características do adsorvente que afetam a adsorção, além da área superficial, são a distribuição dos poros, o tamanho das partículas e a química da superfície (BHATNAGAR; JAIN, 2005). A adsorção não depende simplesmente da ocorrência de poros, mas também da relação entre o tamanho da molécula adsorvida (adsorvato) e seu acesso às estruturas no interior do sólido, uma vez que apenas serão sorvidas moléculas cujo diâmetro é inferior ao diâmetro do poro.

A seleção de um adsorvente inclui considerações da área superficial bem como o tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido (HINES; MADDOX, 1985).

A quantidade de adsorvato que pode ser coletado em uma unidade de área superficial é pequena. Assim, os adsorventes porosos com grande superfície interfacial são selecionados para aplicações industriais. Exemplos de adsorventes que seguem este critério são: carvão ativo, sílica gel, alumina ativada, biomassa de alga marinha, zeólitas entre outros (HINES; MADDOX, 1985). A busca por um adsorvente adequado é geralmente o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

### 2.4.1.1 Dolomita

A dolomita, um mineral formador de rochas sedimentares encontrado em todo o mundo, possui a composição química de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  e demonstra propriedades muito semelhantes às da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (KARACA *et al.*, 2004). Além de ser um mineral, também é conhecida por ser uma rocha, com a fórmula geral da dolomita sendo  $\text{AB}(\text{CO}_3)_2$ , onde A pode ser cálcio, bário e/ou estrôncio e B pode ser ferro, magnésio, zinco e/ou manganês. A quantidade de cálcio e magnésio na maioria das amostras é igual, mas ocasionalmente um elemento pode ser um pouco maior. Pequenas quantidades de ferro e manganês também podem estar presentes (MANGWANDI *et al.*, 2003). Devido à semelhança da dolomita com a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), além de ser um material rico em cálcio, pode servir como um sorvente para a remoção de fosfato de soluções aquosas, por meio da cristalização ou precipitação do fosfato de cálcio na superfície

da dolomita. A dolomita serviria, portanto, como uma semente para catalisar a cristalização/precipitação do fosfato de cálcio. A remoção de fosfato por adsorção foi anteriormente relatada usando dolomita crua e calcinada da Turquia (KARACA *et al.*, 2006), minérios de dolomita do Egito (HANNA *et al.*, 2008) e dolomita parcialmente queimada (ROQUES *et al.*, 1991). Segundo Hanna *et al.* (2008), a dolomita pode efetivamente fixar fosfato devido à presença de espécies químicas de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em sua composição química.

#### 2.4.2 Mecanismos de adsorção

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que esta molécula de adsorvato permanece ligada a superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Em alguns casos, a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido. Este processo denominado quimissorção é exotérmico, ocorre somente como uma monocamada e é irreversível

No caso em que a adsorção envolve as forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas, determinadas pela solubilidade e ligações de hidrogênio, o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, porém não ocorre somente em uma monocamada e é reversível uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (DABROWSKI, 2001; ZAMBON, 2003; HOMEM, 2001).

De acordo com Shi *et al.* (2012), ainda que a maioria dos mecanismos de adsorção se dê por fisissorção, quando um composto orgânico possui caráter iônico, tornando-se mais polar, este tipo de interação é diminuída em detrimento dos mecanismos eletrostáticos.

#### 2.4.3 Tipos de equipamento utilizados para adsorção

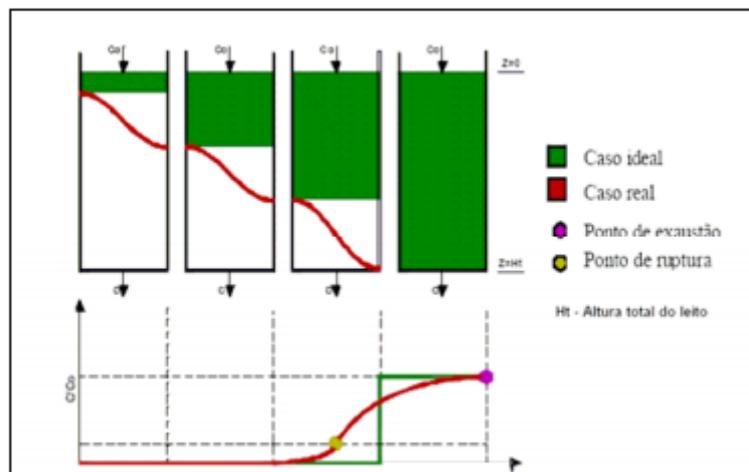
O processo de adsorção em batelada tem o objetivo de estudar os efeitos dos principais parâmetros que afetam o mecanismo de adsorção como pH, tempo de contato e concentração de poluente (RHEINHEIMER, 2016), além de estimar parâmetros como a cinética e a termodinâmica do processo. Tais informações são relevantes e podem ser úteis na predição do desempenho de um processo de adsorção em leito fixo (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015).

Os processos de adsorção em colunas de leito fixo são aplicados industrialmente com diferentes objetivos como a purificação de correntes na indústria alimentícia e farmacêutica, recuperação de solutos, separação de componentes de uma mistura e para o tratamento de efluentes (HOMEM, 2001).

De forma geral, a adsorção em leito fixo pode ser definida como a propagação de ondas de concentração de uma espécie química em uma coluna empacotada com partículas de sólido adsorvente. A fase fluida atravessa o leito recheado com um suporte e transfere calor e massa com o mesmo até que se atinja a saturação, condição na qual o processo é finalizado (CUEVAS, 2011).

A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada no desenvolvimento da curva de ruptura. Essa, depende da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (HINES; MADDOX, 1985), a fim de avaliar tempo de contato e uso do leito (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015). Como o fluxo do fluido é contínuo, o leito torna-se saturado em uma dada posição e a distribuição de concentração é estabelecida (BORBA, 2006), conforme mostrado na Figura 2.2.

**Figura 2.2:** Curva de ruptura de um caso real de adsorção, exemplificando o comportamento esperado da concentração na saída da coluna, o ponto de ruptura e o ponto de exaustão.



Fonte: Borba (2006).

Ao início do contato, a primeira camada de adsorvente é responsável por praticamente toda a transferência de massa, fazendo com que a concentração do soluto no fluido diminua, sendo próxima a zero durante o resto da coluna. Conforme o fluido atravessa o leito, esta camada começa a saturar e, conseqüentemente, a maioria da transferência de massa passa a ocorrer em uma camada seguinte. Assim, a concentração do soluto no fluido é uma função do tempo e da posição na coluna. Esta pequena faixa na qual ocorre, majoritariamente, a adsorção, é denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM) (GEANKOPLIS, 1993) e é ilustrada na Figura 2.2 pela faixa vermelha denotada como “Caso real”.

Quando a ZTM começa a atingir o topo da coluna, a concentração de saída,  $C_0$ , passa a aumentar rapidamente, pois não há mais superfície disponível para a adsorção (Sotelo *et al.*, 2013). O ponto em que este comportamento se inicia é chamado de ponto de ruptura, e corresponde a 5 % da concentração de entrada. O ponto de saturação, por sua vez, pode ser interpretado como a parte final da ZTM, e é normalmente definido quando a concentração de saída atinge 95 % da concentração de entrada (SRIVASTAVA *et al.*, 2008, MORENO-CASTILLA, 2004).

Entre as principais variáveis do processo de adsorção em regime contínuo estão o tamanho de partícula, a velocidade que o fluido atravessa o leito (vazão) e as dimensões do leito. Tais fatores determinam não só a eficiência de separação como também a queda de pressão a coluna, a dispersão axial e as propriedades de transferência de calor, tendo um impacto importante no custo do processo (RUTHVEN, 1984). Com vazões maiores, geralmente se obtém um tempo de saturação menor, já que a transferência de massa é aumentada. Como efeito, o volume de efluente tratado é menor para uma mesma massa de leito. Para leitos maiores, o tempo de ruptura aumenta, uma vez que há um maior caminho para a ZTM se a vazão for mantida constante. Por outro lado, a exaustão é mais lenta e o tempo de saturação também é aumentado. Estes efeitos geram um volume tratado maior, ainda que a cauda final indique um tratamento menos adequado (FRANCO *et al.*, 2016, SRIVASTAVA *et al.*, 2008).

Em variados estudos de adsorção em coluna de leito fixo se utilizam materiais inertes para a imobilização do sólido adsorvente em sua camada na coluna. Esse procedimento é essencial para uma medida estável e confiável, não apenas por evitar a perda de massa adsorvente mas por proporcionar também uma distribuição de fluxo estável (SPIVEY *et al.*, 2001). Um pré-requisito para a geração de um perfil de velocidade uniforme ao longo da seção transversal de uma coluna é uma queda de pressão uniformemente distribuída na entrada da coluna. Flutuações de queda de pressão levam ao desenvolvimento de caminhos preferenciais, que são a influência mais importante na homogeneidade em um processo de adsorção (GARCIA *et al.*, 2008, KONGJAN; ANGELIDAKI, 2010, CUI *et al.*, 2010). Devido a isso é necessário a presença de camadas inertes após o adsorvente, para manter-lo imobilizado na coluna, e antes dele, para proporcionar uma distribuição do fluxo estável e constante. Hosseini *et al.* (2011) utilizou coluna de leito fixo com com camada suporte/inerte de contendo areia, Zhang *et al.* (2011) usou lã de areia e Saraswat *et al.* (2012) utilizou um filme fino de membrana de osmose inversa e camadas empilhadas de materiais poliméricos.

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e a metodologia seguida para a realização dos procedimentos experimentais. Todos os ensaios experimentais foram realizados no LASOP - Laboratório de Separação e Operações Unitárias, do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, entre os meses de março e maio de 2019.

#### 3.1 Materiais

As soluções de fosfato 10 ppm utilizadas nos ensaios foram obtidas a partir da solução-mãe de fosfato 1 g/L, preparada a partir de Fosfato Monobásico Anidro providenciado pela Vetec Química Ltd., transferindo de 10 mL da solução para balão volumétrico de 1000 mL, com volume completado com água destilada. A dolomita comercial (98 % de pureza), de granulometria menor que 0,355 mm e providenciada pela TemSuplemento, foi utilizada como adsorvente. O sólido inerte utilizado nos ensaios consistiu em algodão e areia com duas granulometrias (0,25 e 0,85 mm). A areia foi previamente lavada com água em um Becker onde foi agitada, removendo as partículas solubilizadas, permanecendo no fundo do Becker apenas a areia.

#### 3.2 Metodologia Experimental

##### 3.2.1 Sistema Descontínuo - Batelada

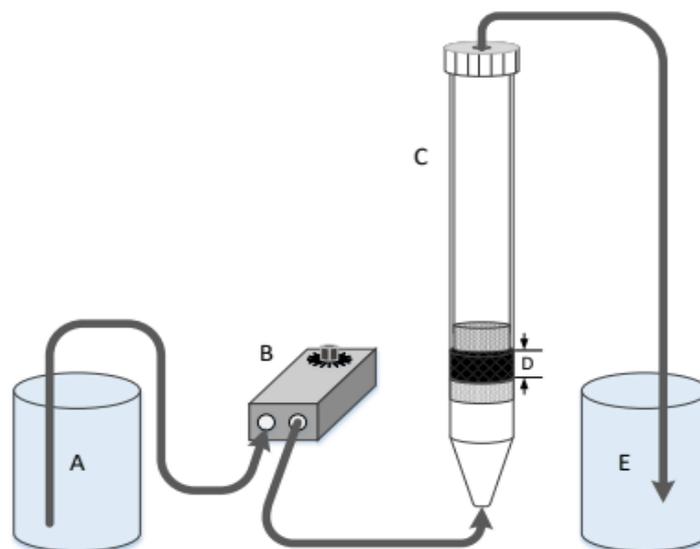
Para cada sólido foram utilizados dois frascos Schott, onde foram adicionados 100 mL de água e, em um 5 g e no outro 10 g, o sólido testado. Deixou-se sob agitação durante 60 minutos, utilizando um agitador de Wagner Marconi, Modelo MA160BP, com velocidade de 30 rpm. Após decorrido o tempo determinado, filtrou-se a solução e fez-se a leitura de concentração no Espectrofotômetro no comprimento de onda de 420 nm.

##### 3.2.2 Sistema Contínuo - Coluna de Leito Fixo

A adsorção de fosfato em dolomita em sistema contínuo foi estudada através de ensaios em coluna de leito fixo de acordo com Rheinheimer (2016). Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões de 2,4 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura total. Uma bomba peristáltica (MS Tecnopon BP 200) forneceu a vazão necessária, avaliada entre 10,0 e 13,3 mL.min<sup>-1</sup>, para que a solução de fosfato atravessasse a coluna em fluxo ascendente, conforme indicado na Figura 2.3. O leito de dolomita teve sua massa variada em 1,5, 3 e 4,5 g,

que geram alturas de leito de aproximadamente 0,5, 1 e 1,5 cm, respectivamente. O leito de areia grossa teve sua massa entre 10 e 15 g, gerando alturas de leito entre 3,4 e 5,1 cm, enquanto o leito de areia fina se manteve com a quantidade de massa de 10 g, o que representa uma camada de 3 cm de altura. Nos ensaios preliminares para determinação da configuração do leito se utilizou como solução apenas água, enquanto nos ensaios de estudo dos parâmetros que poderiam gerar influência na adsorção em coluna de leito fixo, utilizou-se uma solução de concentração 10 ppm de fosfato em dois pHs: natural (aproximadamente 4) e 11. A operação foi realizada à temperatura ambiente (25°C) durante 100 minutos nos ensaios de estudo dos parâmetros. Nos ensaios preliminares não houve controle do tempo. O experimento teve início quando a solução de fosfato começou a sair no Becker ao final do sistema.

**Figura 3.1:** Esquema exemplificando o ensaio de adsorção em coluna de leito fixo. A) local de partida da solução inicial, que alimenta a coluna. B) bomba peristáltica. C) coluna D) camada adsorvente, entre as camadas de sólido inerte. E) saída da solução após passagem na coluna de leito fixo.



Fonte: Rheinheimer (2016).

Foram testadas as seguintes configurações de leito nos ensaios preliminares, conforme a Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Ensaios para determinação da configuração do leito para o estudo da adsorção de fosfato em coluna de leito fixo contendo dolomita.

Ensaio	Camada Inerte mais inferior	Camada Inerte inferior	Camada Adsorvente	Camada Inerte superior	Camada Inerte mais superior
1	-	-	3 g de Dolomita	-	-
2		3 g de Areia grossa	3 g de Dolomita	3 g de Areia grossa	
3		10 g de Areia grossa	3 g de Dolomita	10 g de Areia grossa	
4		10 g de Areia grossa	3 g de Dolomita	20 g de Areia grossa	
5	3 g de Areia grossa	3 g de Areia fina	3 g de Dolomita	3 g de Areia fina	3 g de Areia grossa
6	10 g de Areia grossa	10 g de Areia fina	3 g de Dolomita	10 g de Areia fina	10 g de Areia grossa

Fonte: O autor.

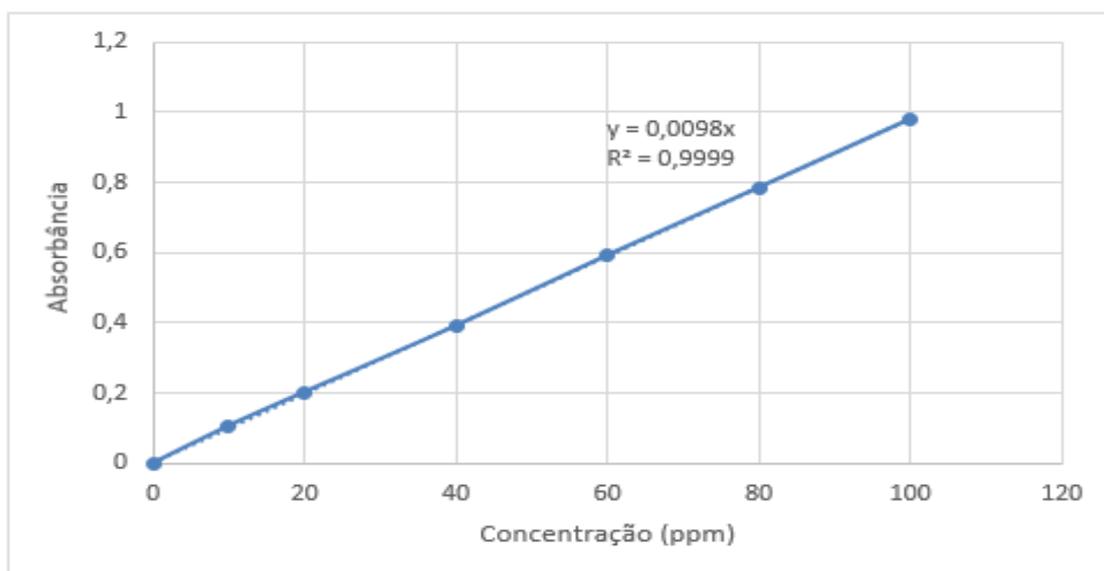
### 3.2.3 Metodologia Analítica

O fosfato em solução foi quantificado em um espectrofotômetro UV/Visível, modelo T80 da marca PG Instruments. As análises de concentração foram realizadas através de medidas da absorbância das amostras no comprimento de onda de 420 nm.

#### 3.2.3.1 Sistema Descontínuo - Batelada

Depois de finalizado cada experimento, a solução final foi imediatamente filtrada com o intuito de separar a fase aquosa da dolomita. Em seguida, devido a concentração de fosfato ser analisada pelo método de determinação com molibdênio, eram adicionados 2,5 mL de uma solução de metavanadato de molibdênio numa alíquota de 10 mL da solução filtrada, agitando e deixando reagir por 20 minutos. O método de determinação de fosfato por adição de vanadato de molibdênio se baseia na conversão do fósforo presente na amostra em ortofosfato. A reação deste com molibdato produz um complexo misto molibdato/fosfato que, na presença do íon vanadato, forma o ácido molibdovanadofosfórico, de cor amarelada. A intensidade da cor amarela é proporcional à concentração de íons fosfato na amostra, sendo quantificada espectrofotometricamente a 420 nm (MAPA/SDA/CGAL, 2001). A curva de calibração para este método é mostrada na Figura 2.4, onde temos que a concentração, em ppm, é equivalente a absorbância lida por espectroscopia multiplicada por 0,0098.

**Figura 3.2:** Curva de calibração para determinação de concentração de fosfato através do método de adição de metavanadato de molibdênio.



Fonte: LASOP

Finalmente, determinou-se a concentração final da solução de cada ensaio através da espectrofotometria, utilizando o comprimento de onda de 420 nm.

### 3.2.3.2 Sistema Contínuo - Coluna de Leito Fixo

Estabelecidos os parâmetros do item 3.2.2, seguiram-se os ensaios em coluna de leito fixo. Foram coletadas amostras nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 80, 100 segundos. Após coletada, a amostra foi imediatamente filtrada com o intuito de separar a fase aquosa da dolomita. O volume de cada amostra correspondeu a cerca de 15 mL.

O comportamento da coluna de leito fixo foi descrito nesse trabalho utilizando curvas de adsorção, com gráficos tempo vs  $C/C_0$  (razão entre a concentração do soluto na saída da coluna em um determinado tempo  $t$  e a concentração inicial do soluto na alimentação da coluna).

A capacidade total da coluna ( $q_{tot}$ , em mg) provém a quantidade máxima de fosfato que pode ser absorvido pelo leito fixo e pode ser estimado através da área abaixo da curva de adsorção (CALERO *et al.*, 2009, SALMAN *et al.*, 2011, SCHEER *et al.*, 2014). A capacidade total da coluna foi calculada através da Equação (1).

$$q_{total} = \frac{Q C_0}{1000} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

Onde  $Q$  é a vazão de alimentação da coluna ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração de saída ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração de entrada da coluna ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e  $t_{sat}$  é o tempo necessário para que o leito fique saturado (min).

A capacidade do leito ( $q_{bed}$ , em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é um parâmetro que determina a quantidade de fosfato recuperado pelo leito fixo por grama de adsorvente presente no leito, e foi calculado através da Equação (2), onde  $m$  é a massa de dolomita que compõem o leito (g) (AKSU; GÖNEN, 2006; CALERO *et al.*, 2009; SCHEER *et al.*, 2014).

$$q_{bed} = \frac{q_{total}}{m} \quad (2)$$

A quantidade total de fosfato que foi alimentada na coluna até a saturação do leito ( $W$ ) foi calculada utilizando a Equação (3) (AKSU; GÖNEN, 2006; CALERO *et al.*, 2009; SCHEER *et al.*, 2014).

$$W = \frac{Q C_0 t_{sat}}{10^3} \quad (3)$$

O desempenho do leito ( $P$ ) está relacionado com a quantidade de fosfato que foi adsorvido no leito ( $q_{tot}$ ) e a quantidade de fosfato alimentada no mesmo ensaio ( $W$ ). Alto

desempenho indica uma configuração operacional (AKSU; GÖNEN, 2006; CALERO *et al.*, 2009; SCHEER *et al.*, 2014). O desempenho foi calculado utilizando a Equação (4).

$$P(\%) = \frac{q_{total}}{W} 100\% \quad (4)$$

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

#### 4.1 Ensaios em batelada com sólido inerte

Primeiramente foram realizados testes em batelada com três sólidos separadamente: areia fina (0,25 mm), areia grossa (0,85 mm) e algodão, para verificar se poderiam ser utilizados para a formação da camada inerte do leito fixo, cuja função é a imobilização da camada adsorvente. Em todos os ensaios em batelada foi utilizado 100 mL de solução sintética de fosfato 10 ppm e agitando por 60 min

Dentre os três materiais utilizados, apenas o algodão mostrou, após uma hora de ensaio, alteração entre a concentração final e inicial da solução, onde, utilizando solução com concentração inicial igual a 11 ppm se obteve, com 5 g de algodão, a concentração final de 16 ppm. Testando uma diferente quantidade de algodão percebeu-se que o aumento da massa do sólido resultou em um aumento da concentração final da solução, onde com 10 g de algodão se obteve a concentração final de 21,4 ppm, mostrando que o algodão interfere nos ensaios de adsorção de fosfato em dolomita. Já para os ensaios em batelada utilizando 5 g de areia fina e areia grossa e solução inicial com concentração de 13 ppm, se obteve, após uma hora de agitação a concentração final de 13,2 e 13,6 ppm, respectivamente.

Uma possível explicação para a alteração da concentração da solução após 1 h de agitação com algodão é o tratamento realizado nas fibras de algodão para dar propriedades retardantes à chama utilizando sais de fosfato, tris(2-butoxyethyl) fosfato, tris(2-ethylhexyl) fosfato e tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium, que, segundo a Organização Mundial da Saúde (2000), não apresentaram em testes qualquer efeito em humanos. Devido a isso, apesar da maior imobilização da camada de dolomita quando foi utilizado algodão, se escolheu utilizar areia como sólido inerte, pois, além de apresentar inércia em relação a solução de fosfato, é um material de custo baixo.

#### 4.2 Ensaios em coluna de leito fixo

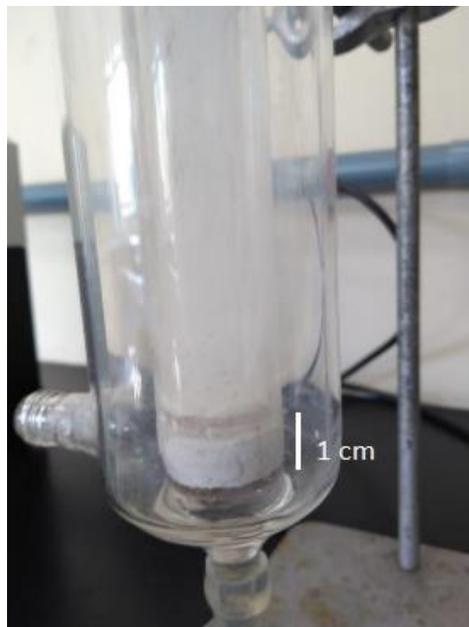
Na avaliação da adsorção do fosfato em regime contínuo, curvas de saturação da coluna de leito fixo contendo dolomita foram obtidas experimentalmente com o objetivo de avaliar a influência de quatro variáveis: vazão de alimentação, massa de sólido inerte, massa de adsorvente e pH. A operação da coluna foi conduzida durante o período de 100 minutos. O

desempenho da coluna foi avaliado em termos de tempo de saturação e volume de efluente tratado por grama de dolomita.

Os ensaios preliminares para determinação da quantidade de sólido inerte e da configuração do leito foram realizados com água destilada, com vazão de  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e 3 g de dolomita.

A primeira configuração de leito testada foi colocando apenas dolomita na coluna. Como pode ser observado na Figura 4.1, com essa disposição não foi possível realizar ensaio de adsorção em coluna de leito fixo, pois ocorreu arraste da dolomita pelo fluxo da solução de fosfato, levando à perda de massa adsorvente continuamente ao longo do ensaio. Assim, foi necessária uma camada inerte para manter a dolomita imobilizada no leito e se ter confiabilidade nos resultados de estudo dos parâmetros de adsorção de fosfato em dolomita em coluna de leito fixo.

**Figura 4.1:** Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo apenas dolomita para formação do leito fixo.

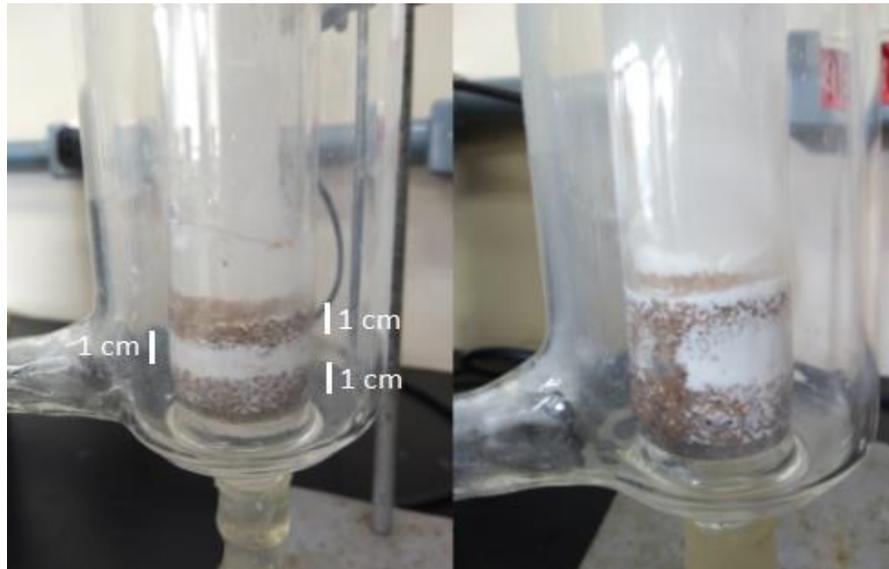


Fonte: O autor.

A segunda configuração de leito testada foi colocando areia grossa na parte inferior do leito seguida de dolomita e, acima dessa, outra camada de igual espessura (quantidade) de areia, de 3 g.

Conforme observado na Figura 4.2, a configuração proposta não foi eficiente para manter a dolomita imóvel no leito, pois permitiu a passagem do material adsorvente por entre a camada inerte através de arraste pelo fluxo da solução de fosfato, levando a perda de massa da dolomita no ensaio.

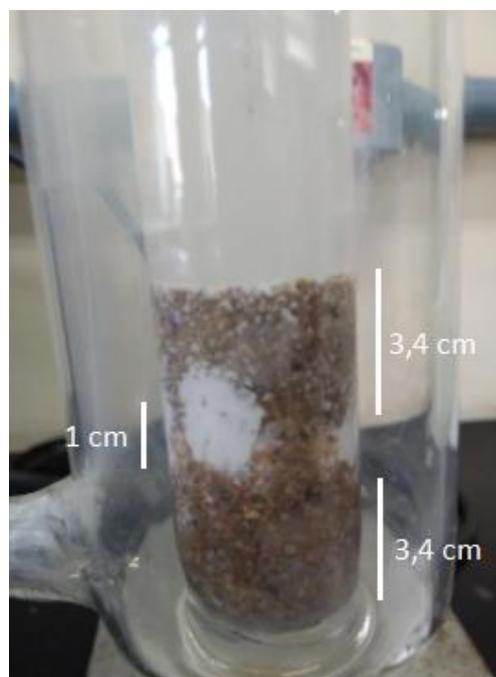
**Figura 4.2:** Fotos da coluna de leito fixo no ensaio contendo apenas dolomita e areia grossa (3 g), no início do ensaio e após alguns minutos.



Fonte: O autor.

A terceira configuração de leito proposta foi com uma camada de areia grossa maior, utilizando 10 g. Conforme observado na Figura 4.3, essa configuração também não foi eficiente para a imobilização da camada de adsorvente no leito, pois também ocorreu perda de massa adsorvente e mistura das camadas inertes e adsorvente.

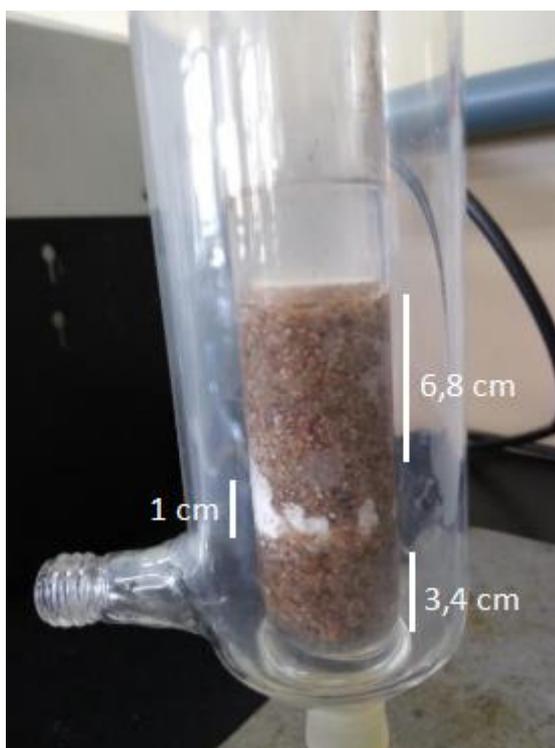
**Figura 4.3:** Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo apenas dolomita e areia grossa (10 g).



Fonte: O autor.

O quarto ensaio utilizando apenas dolomita e areia grossa foi aumentando ainda mais a camada superior de areia, para 20 g, mantendo a camada inferior com 10 g, já que adsorvente era encontrado juntamente com amostra coletada na saída. Como se pode observar na Figura 4.4, a camada de sólido inerte contendo apenas areia grossa não consegue imobilizar a camada de dolomita com eficiência, pois devido ao arraste da dolomita houve dispersão da camada adsorvente, e com isso perda de massa e mistura das camadas inerte e adsorvente.

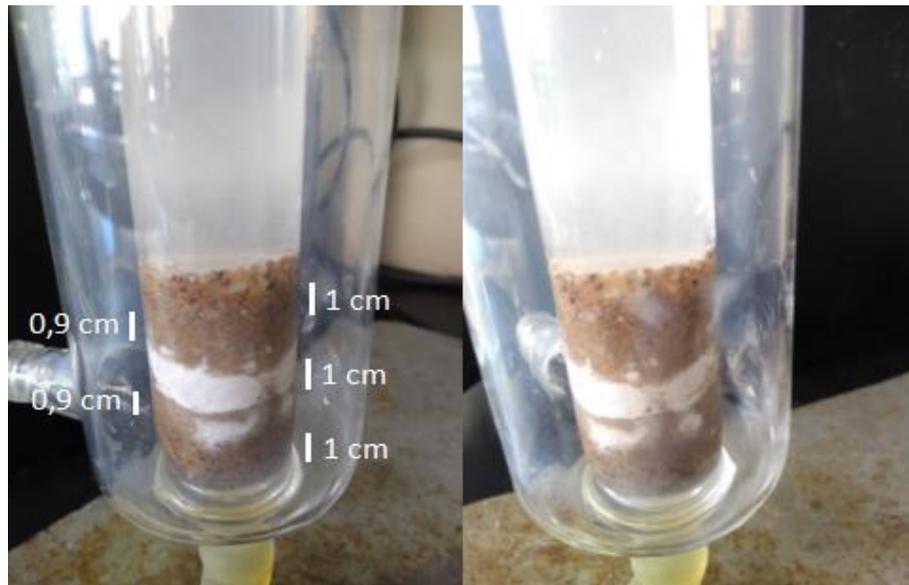
**Figura 4.4:** Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo apenas dolomita e areia grossa (10 g na parte inferior e 20 g na superior).



Fonte: O autor.

O quinto ensaio para determinação da configuração do leito fixo foi utilizando areia fina e areia grossa, pois testes na coluna apenas com areia fina mostrou que ela passa pelo filtro da coluna. A primeira configuração utilizando os dois sólidos foi com 3 g para ambos, tanto na camada superior quanto na inferior. Como é possível observar na Figura 4.5, a dolomita não se manteve imóvel nessa configuração, também levando a perda de massa de material adsorvente.

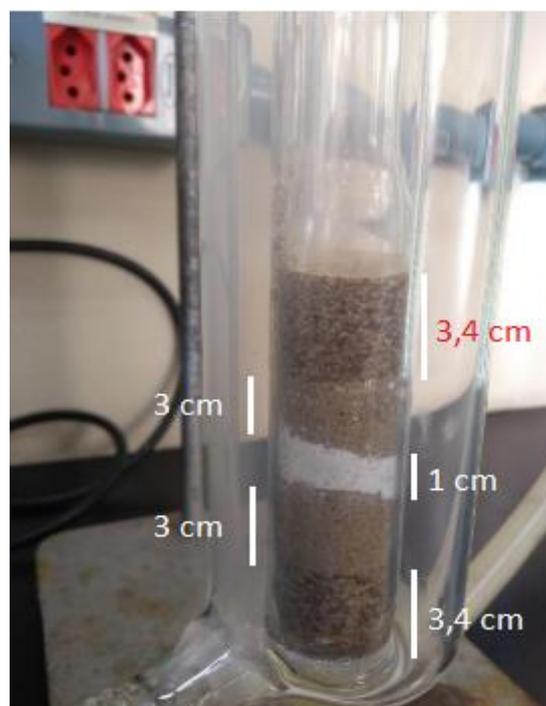
**Figura 4.5:** Fotos da coluna de leito fixo no ensaio contendo dolomita e ambos sólidos inertes (3 g), no início do ensaio e após alguns minutos.



Fonte: O autor.

Por fim, a sexta e última configuração testada foi semelhante a quinta, porém aumentando a camada de areia fina e de areia grossa, para 10 g ambas. Conforme a Figura 4.6, essa configuração foi eficiente e manteve a camada de dolomita em seu lugar.

**Figura 4.6:** Foto da coluna de leito fixo no ensaio contendo dolomita e ambos sólidos inertes (10 g).



Fonte: O autor.

A seguir foram realizados os ensaios utilizando solução sintética de fosfato, 10 ppm, para o estudo dos parâmetros de adsorção de fosfato em coluna de leito fixo contendo dolomita.

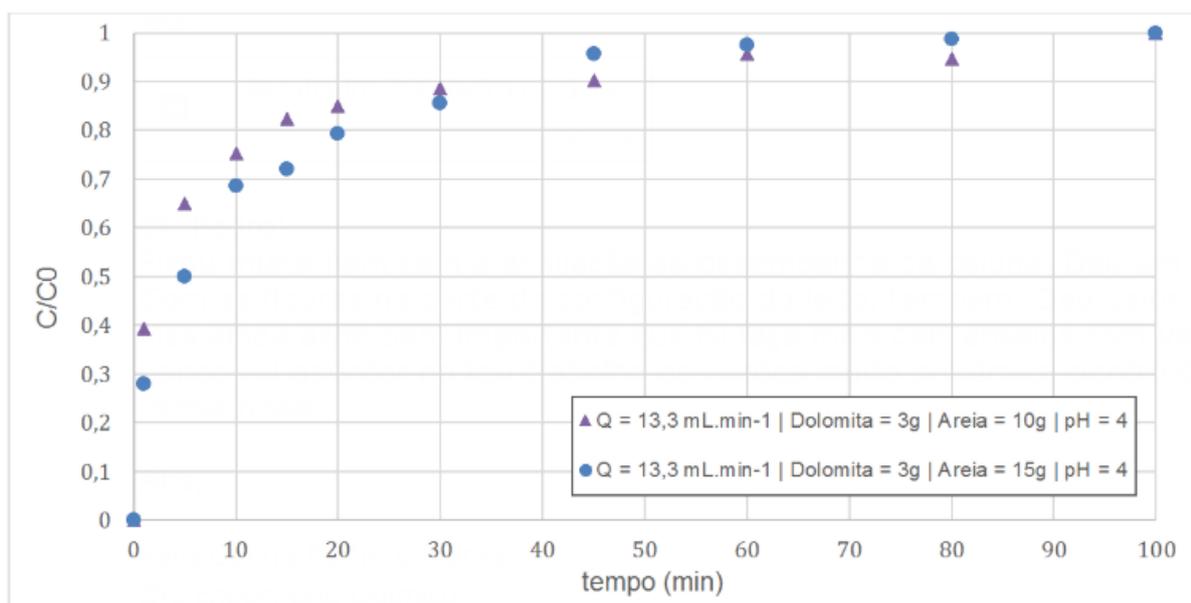
#### 4.2.1 Influência da variação da massa de sólido inerte

Após definida a configuração do leito que mantivesse a dolomita imóvel, iniciaram-se os testes de adsorção com a solução de fosfato.

O primeiro parâmetro a ser estudado no processo de adsorção foi a altura de sólido inerte no leito. Foi escolhido variar apenas a camada superior de areia grossa nos ensaios para verificar a influência da variação da massa de sólido inerte.

Foram testadas 3 quantidades diferentes da areia grossa na parte superior do leito (5, 10 e 15 g), mantendo a vazão de alimentação em  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , a massa de dolomita em 3 g e o pH da solução sintética de fosfato natural, o que é aproximadamente 4. A figura 4.7 mostra as curvas de adsorção por tempo obtidas para as massas de areia de 10 e 15 g. Não foi possível realizar o ensaio para a massa de 5 g, pois ela não foi suficiente para imobilizar a camada de dolomita, permitindo a sua passagem e diminuição da camada adsorvente no leito.

**Figura 4.7:** Curvas de adsorção para diferentes quantidades de massa de areia grossa, com vazão de  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 3 g de dolomita e pH natural, em função do tempo.



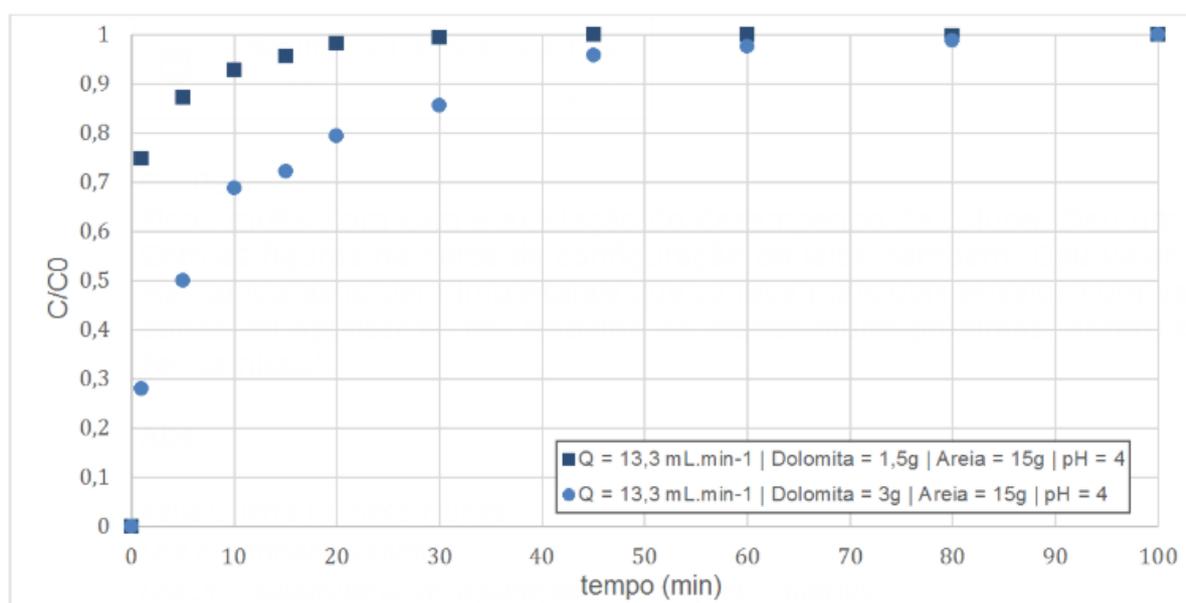
Fonte: O autor.

Para ambas as massas de areia grossa foi possível obter o tempo de saturação do leito de 80 minutos, como é possível observar na Figura 4.7. Esse comportamento é o esperado para o sólido inerte, pois ele não deve influenciar a adsorção do adsorbato no adsorvente.

## 4.2.2 Influência da variação da massa de sólido adsorvente

O segundo parâmetro analisado, no processo de adsorção, foi a altura da camada do sólido adsorvente. Para isso foram testadas três quantidades de massa de dolomita, 1,5, 3 e 4,5 g (que correspondem a 0,5, 1 e 1,5 cm, respectivamente), mantendo a vazão em  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , a quantidade de areia grossa em 15 g e a solução sintética de fosfato com o pH natural. As curvas de adsorção das quantidades de massa de dolomita de 1,5 e 3 g estão mostradas na Figura 4.8. Não foi possível obter uma curva para a quantidade de massa de dolomita de 4,5 g, pois a camada de sólido inerte não foi suficiente para mantê-la imobilizada no leito, permitindo a passagem do sólido adsorvente dentre as partículas de areia.

**Figura 4.8:** Curvas de adsorção para diferentes quantidades de massa de dolomita, com vazão de  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , pH natural e 15 g de areia grossa, em função do tempo.



Fonte: O autor.

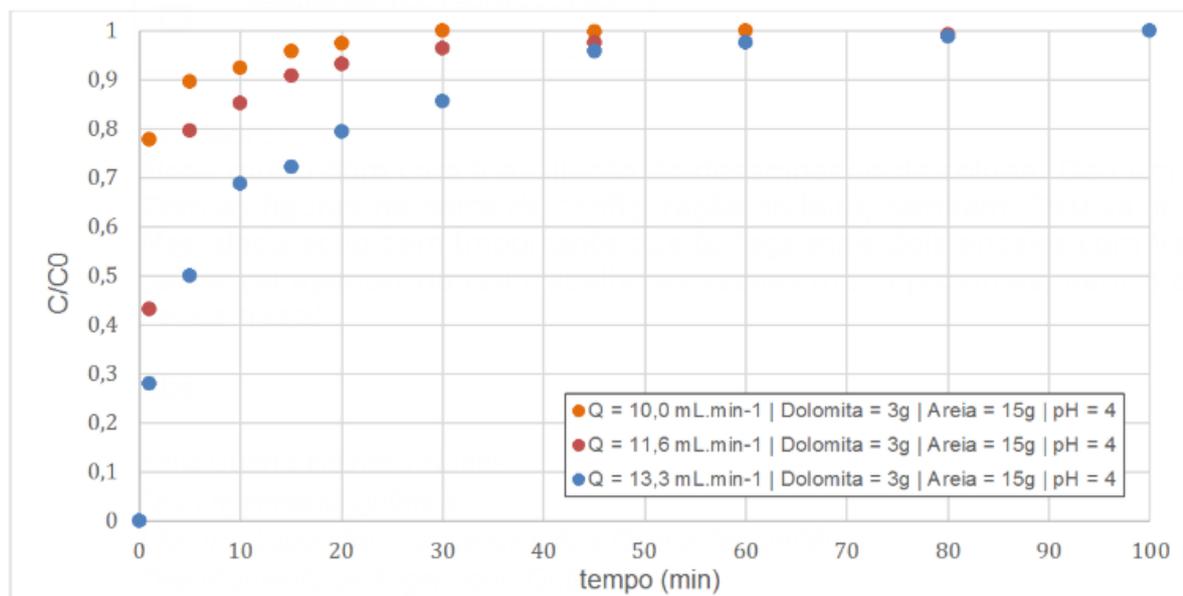
Conforme é apresentado na Figura 4.8, para uma vazão de  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , o leito contendo 1,5 g de dolomita foi saturado após 30 min de adsorção. Pode-se observar que com 3 g de dolomita no leito, ainda havia superfície disponível para continuar adsorvendo o fosfato até 80 minutos de adsorção. Como a vazão foi a mesma para os dois casos, pela disponibilidade de superfície, era esperado que a saturação ocorresse mais lentamente no leito com maior quantidade de sólido, o que foi confirmado pelas curvas apresentadas na Figura 4.8 (SOTELO *et al.*, 2013, NWABANNE; IGBOKWE, 2012, FRANCO *et al.*, 2016).

Para leitos com maiores quantidades de sólidos adsorventes, a exaustão é mais lenta e o tempo de saturação é aumentado. Estes efeitos geram um volume tratado maior, ainda que a cauda final indique um tratamento menos adequado (FRANCO *et al.*, 2016, SRIVASTAVA *et al.*, 2008).

### 4.2.3 Influência da variação da vazão

O terceiro parâmetro estudado foi a vazão da alimentação da solução de fosfato 10 ppm na coluna de leito fixo. Para isso, foram testadas três vazões 10, 11,6 e 13,3 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando 15 g de areia grossa em ambas as camadas e a solução sintética de fosfato com o pH natural. As curvas de adsorção estão mostradas na Figura 4.9. Foi testada uma vazão maior que a anterior, 14,9 mL.min<sup>-1</sup>, porém ocorreu arraste da dolomita para fora da coluna e com isso perda de massa adsorvente.

**Figura 4.9:** Curvas de adsorção para diferentes vazões, utilizando 3 g de dolomita, pH natural e 15 g de areia grossa, em função do tempo.

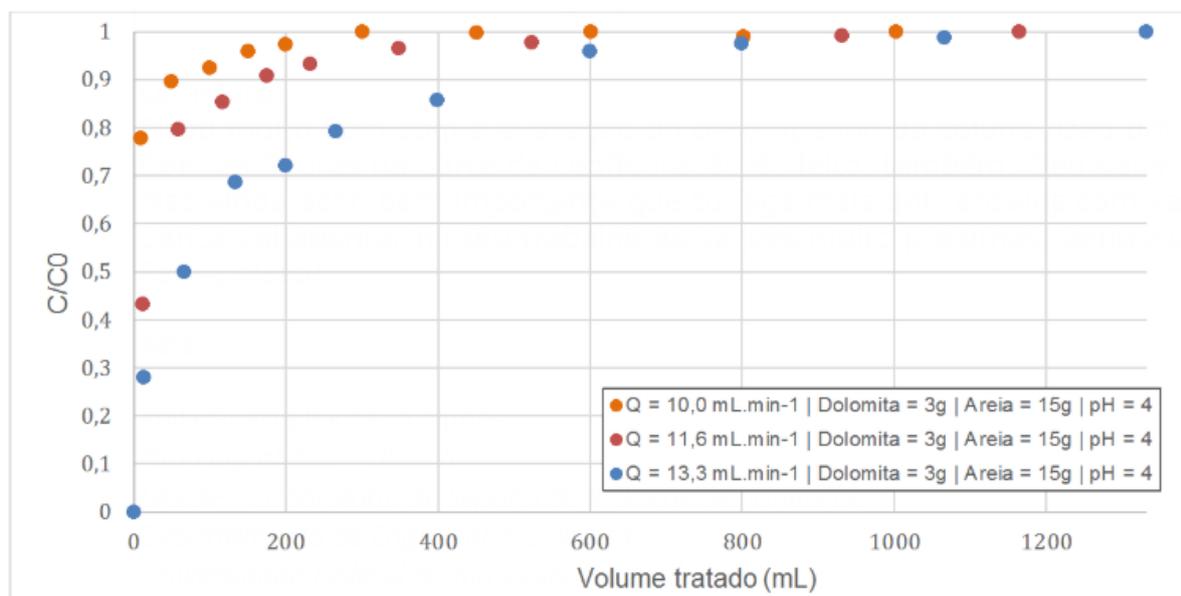


Fonte: O autor.

A Figura 4.9 mostra que, nas faixas de vazões estudadas, o aumento da vazão apresentou um aumento no tempo de saturação. Para a menor vazão estudada, de 10,0 mL.min<sup>-1</sup>, foi obtido um tempo de saturação de aproximadamente 30 min, enquanto que para a maior vazão, de 13,3 mL.min<sup>-1</sup>, foi necessário aproximadamente 80 min para que ocorresse a saturação do leito.

A Figura 4.10 mostra as curvas de adsorção em função do volume tratado de solução contendo o adsorvato. Conforme proposto por García-Mateos *et al.* (2015), as curvas apresentadas na Figura 4.10 foram construídas para se analisar a influência da vazão em coluna de leito fixo, a fim de determinar o volume necessário para atingir a saturação do leito nas diferentes vazões.

**Figura 4.10:** Efeito da vazão na adsorção de fosfato por dolomita em função do volume tratado contínuo utilizando 3 g de dolomita, pH natural e 15 g de areia grossa, em função do volume tratado



Fonte: O autor.

Esperava-se que, para as mesmas condições de pH e massa adsorvente, o volume tratado até se atingir a saturação do leito fosse semelhante para as diferentes vazões, conforme resultados obtidos por Dunlop *et al.* (1976), Lee *et al.* (2007) e Sotelo *et al.* (2012). Os autores mencionados observaram em curvas  $C/C_0$  vs Volume tratado que, para diferentes vazões, o volume necessário para a saturação do leito foi próximo um do outro. Resultados diferentes dos autores foram obtidos nos ensaios, como é possível observar na Figura 4.10. A menor vazão estudada, de  $10,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  necessitou de um volume de aproximadamente 300 mL para que ocorresse a saturação do leito, enquanto que a maior vazão estudada, de  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , apresentou um volume de aproximadamente 1200 mL.

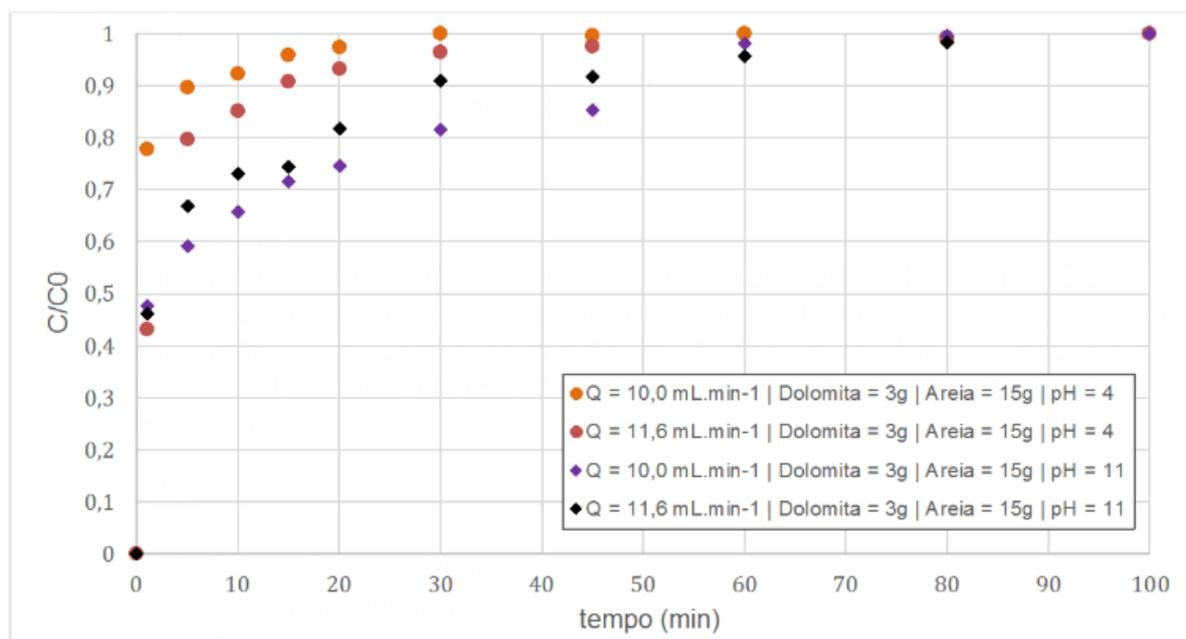
Esse comportamento não era o esperado para ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, onde o processo de saturação ocorre mais rapidamente quando é aumentada a vazão (ALJEBOREE *et al.*, 2014). Para um mesmo período de tempo, uma vazão maior deveria propiciar o contato de maiores quantidades de soluto com o leito, o que anteciparia a sua saturação. Neste sentido, Liao *et al.* (2013) afirmaram que vazões maiores promovem tempos de saturação menores, por estreitar a espessura do filme responsável pela transferência de massa externa à partícula. Todavia, o aumento na transferência de massa global faz com que a saturação seja mais rapidamente atingida.

#### 4.2.4 Influência da variação do pH da solução sintética de fosfato

A influência da variação do pH inicial da solução sintética de fosfato foi estudada utilizando dois valores de pHs: o pH natural da solução, em torno de 4, e o pH alterado para

11, valor ótimo para a adsorção de fosfato em dolomita conforme estudos em batelada. A Figura 4.11 apresenta as curvas de adsorção de fosfato por tempo, variando tanto a vazão (entre 11,6 e 10,0 mL.min<sup>-1</sup>) e o pH da solução sintética de fosfato (em 4 e 11), mantendo a massa de areia grossa em 15 g e a de dolomita em 3 g.

**Figura 4.11:** Efeito do pH e da vazão na adsorção de fosfato em sistema contínuo de adsorção utilizando 15 g de areia grossa e 3 g de dolomita, em função do tempo.

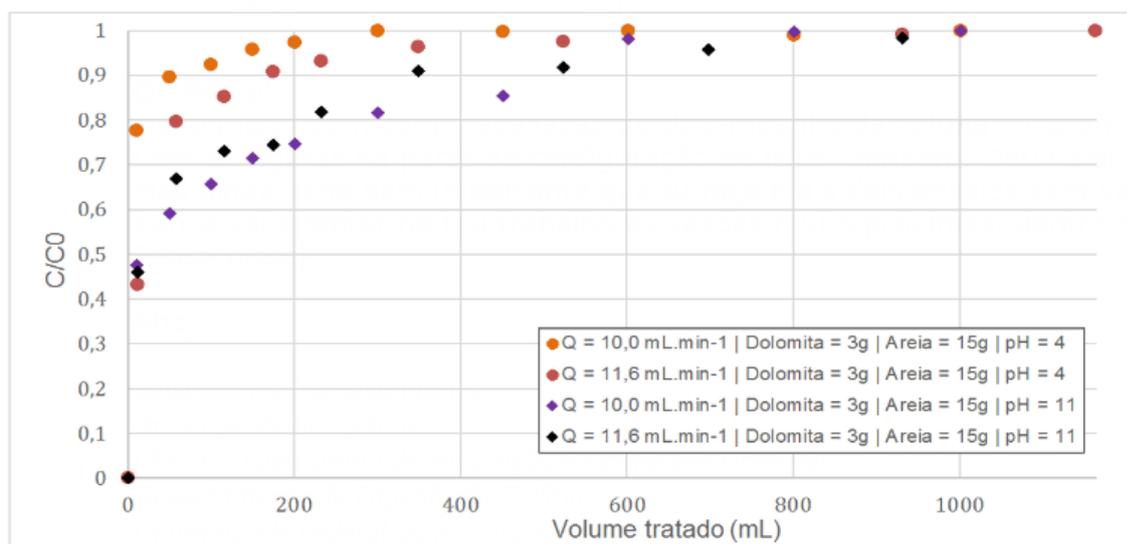


Fonte: O autor.

Na Figura 4.11 observa-se que no maior pH testado, 11, apresentaram-se maiores tempos de saturação em ambas as vazões quando comparados com os ensaios em pH 4. Em pH 4 foi obtido na vazão de 11,6 mL.min<sup>-1</sup> o maior tempo de saturação de 60 min, entre ambos os ensaios nesse pH, e em pH 11, em ambas as vazões, o tempo de saturação ficou próximo de 80 min.

O comportamento diferente do esperado para a influência da vazão nos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo de fosfato em dolomita pode estar relacionado com a degradação de dolomita em íons Ca<sup>+2</sup>, que interagem e precipitam ao entrar em contato com íons fosfato, ou íons hidroxila em pHs muito elevados. Devido a interação do adsorvente com o fosfato não ser apenas de adsorção, mas também de ocorrer precipitação de íons de cálcio e formação de sais, o comportamento esperado para ensaios de adsorção não está ocorrendo. Sugere-se que a formação e precipitação de fosfato de cálcio na superfície da dolomita pode estar dificultando o contato da solução de fosfato com camadas mais internas da dolomita, e esse fenômeno foi visualizado, na faixa de vazão trabalhada, conforme se diminuiu a vazão.

**Figura 4.12:** Curvas de adsorção para diferentes pHs e vazões, utilizando 15 g de areia grossa e 3 g de dolomita, em função do volume tratado.

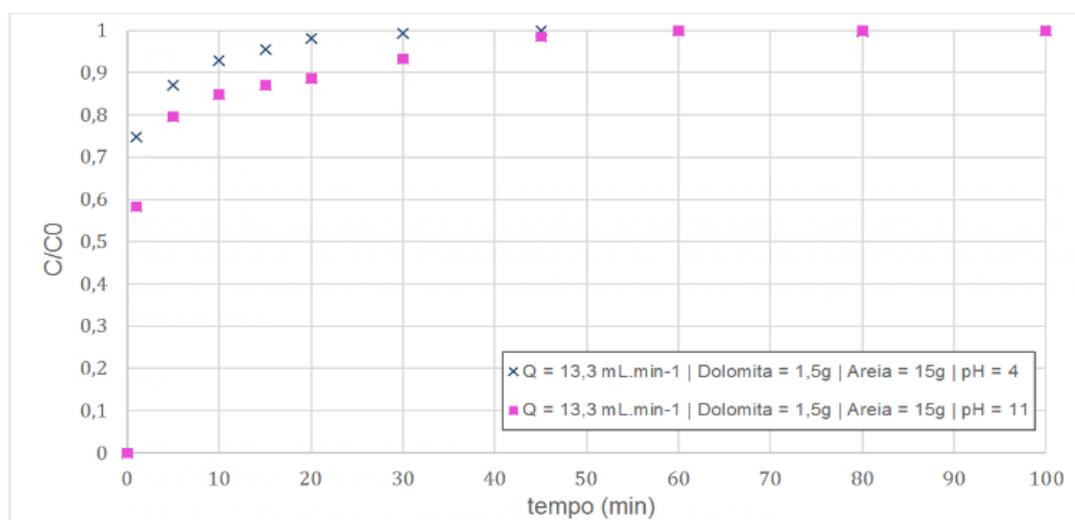


Fonte: O autor.

Conforme mostrado na Figura 4.12, a maior vazão necessitou de um maior volume de solução em ambos os pHs estudados, comportamento semelhante ao apresentado na Figura 4.10.

Também foi analisada a influência do pH da solução de fosfato à ser tratada utilizando a menor massa de dolomita estudada, 1,5 g. A Figura 4.13 mostra as curvas de adsorção por tempo para ambos os valores de pH utilizando a quantidade de 1,5 g de dolomita, mantendo-se constante a massa de areia grossa de 15 g e a vazão em  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**Figura 4.13:** Influência da massa de dolomita e do pH na adsorção contínua, utilizando 15 g de areia grossa e vazão de  $13,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , em função do tempo.



Fonte: O autor.

O aumento do pH para 11 promoveu um aumento do tempo necessário para que ocorresse a saturação do leito, passando de 30 min para aproximadamente 45 min.

Segundo Yuan *et al.* (2015), os melhores valores de pHs para adsorção de fosfato em dolomita foram dentro da faixa de 10 a 11, onde acima de 12 apresentaram uma queda na remoção devido à competição entre os íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) e os íons fosfato na superfície da dolomita. É conhecido que a precipitação de fosfato de cálcio é o mecanismo predominante na imobilização de fosfato em altos valores de pH. Em valores relativamente baixos de pH a remoção de fosfato é obtida pelo processo de adsorção de fosfato em dolomita, pois a precipitação de fosfato de cálcio pode ser negligenciada nessas condições (YAN *et al.*, 2007). Analisando o pH da solução após a passagem pela coluna de leito fixo, em ambos os pHs estudados a solução final apresentou aumento de pH, sendo que para a solução com pH próximo a 4 o aumento foi até um pH próximo a 11. Devido a isso, é possível afirmar que para ambos os casos pode ter ocorrido a precipitação de fosfato de cálcio, pois em ambos o pH esteve básico. Não é possível manter o pH inicial fixo em ensaios de adsorção de fosfato em dolomita em coluna de leito fixo, pois diferente de ensaios em batelada, não é possível realizar o ajuste de pH depois que a solução de fosfato entrou em contato com o adsorvente.

#### 4.2.5 Desempenho da coluna

Por fim, para avaliar o desempenho da coluna de leito fixo no tratamento do efluente contendo fosfato por adsorção em dolomita foi adotado como parâmetro o volume tratado por grama de dolomita. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros de desempenho da coluna para as condições testadas.

**Tabela 4.1:** Desempenho da coluna para diferentes condições de operação. Onde  $t_s$  é o tempo de saturação e  $V_t$  é o volume de efluente tratado por grama de leito até que ocorresse a saturação.

Ensaio	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	Leito (g)	pH	$t_s$ (min)	$V_t$ (mL/g)
1	13,3	3	4	80	355
2	13,3	1,5	4	30	266
3	11,6	3	4	60	232
4	10	3	4	30	100
5	11,6	3	11	80	309
6	10	3	11	80	267
7	13,3	1,5	11	45	399

Fonte: O autor.

Observa-se, analisando a Tabela 4.1, que o ensaio 7 apresentou maior volume de solução de fosfato tratado. No entanto, o formato da curva do ensaio 7 (como pode ser vista na Figura 4.12) indica que boa parte do volume da solução de fosfato deixou a coluna em concentrações acima de 85 % da concentração inicial, já que em torno de 10 min a concentração de saída da coluna era aproximadamente 87 % da solução inicial. O segundo ensaio com o

maior volume tratado foi o 1, que apesar do menor volume tratado apresentou maior eficiência no tratamento. Observando a Figura 4.9 se observa que a concentração de saída da coluna permaneceu em torno de 86 % a partir de 30 min de ensaio. Assim, o aumento de pH na solução de alimentação antes do ensaio gerou um aumento no volume tratado. Porém, o tratamento para menor quantidade de dolomita não é adequado, deixando grande parte do volume que sai da coluna com concentrações próximas da inicial.

Na Tabela 4.2 é mostrado os valores calculados através das curvas de adsorção para a capacidade total da coluna ( $q_{tot}$ ), capacidade do leito ( $q_{bed}$ ), quantidade total de adsorvato introduzida na coluna até a saturação do leito completo ( $W$ ) e o desempenho do leito ( $P$ ).

**Tabela 4.2:** Desempenho da coluna de leito fixo através das curvas de adsorção para diferentes condições de operação.

Ensaio	$q_{tot}$ (mg)	$q_{bed}$ (mg.g-1)	$W$ (g)	$P$ (%)
1	1,72	0,57	10,6	16,2%
2	0,42	0,28	4,0	10,5%
3	0,76	0,25	7,0	10,9%
4	0,30	0,10	3,0	10,1%
5	1,27	0,42	9,3	13,7%
6	1,40	0,47	8,0	17,4%
7	0,74	0,49	6,0	12,4%

Fonte: O autor.

Analisando o desempenho do leito nos diferentes ensaios, percebe-se uma diferença entre os pHs estudados. Em pH 4, a diminuição da vazão (ensaio 3 e 4) levou a uma diminuição da capacidade total da coluna e da quantidade total de adsorvato introduzida na coluna até sua saturação. Já em pH 11, a diminuição da vazão (ensaio 5 e 6) manteve a diminuição da quantidade total de adsorvato introduzida na coluna até a saturação, porém apresentando um aumento na capacidade total da coluna.

Esperava-se que vazões menores permitissem maior adsorção, possivelmente por facilitarem o equilíbrio do sistema ao aumentarem o tempo de residência do fluido na coluna (SOTELO, *et al.*, 2013, NWABANNE; IGBOKWE, 2012). Uma hipótese para explicar porque o comportamento foi semelhante à literatura em pH 11 é o aumento do pH da solução ao entrar em contato com a dolomita. Próximo ao pH 12 ocorre competição entre os íons hidroxila e de fosfato para formação de sais com  $Ca^{+2}$ . Em pH 11, o aumento do pH para valores mais básicos ainda pode estar resultando na formação de hidróxido de cálcio ao invés de fosfato de cálcio. Hidróxido de cálcio apresenta em condições naturais  $K_{ps} = 7,9 \cdot 10^{-6}$ , enquanto fosfato de cálcio apresenta  $K_{ps} = 1,08 \cdot 10^{-28}$ .

Nos ensaios em pH 4 o comportamento foi diferente da literatura, possivelmente devido a formação de fosfato de cálcio e sua deposição em torno da dolomita, influenciando na adsorção. Em pH 11, a formação de hidróxido de cálcio pode não estar afetando a adsorção devido à sua solubilidade bem mais alta. Através disso, o comportamento em vazões menores foi semelhante ao esperado, pois permitiu maior adsorção.

## Capítulo 5

### Conclusão

Esse trabalho estudou os parâmetros operacionais para remoção de fosfato em meio aquoso por adsorção em dolomita utilizando coluna de leito fixo.

Os ensaios em batelada demonstraram que algodão não pode ser utilizado como sólido inerte para estudo de adsorção de fosfato em coluna de leito fixo, devido a alteração da absorvância da solução em contato com algodão. Já para as areias de granulometria 0,25 e 0,85 mm, os ensaios em batelada demonstraram que elas poderiam ser utilizadas como camadas inerte do leito fixo.

Nos ensaios para determinação da configuração do leito, conseguiu-se imobilizar a camada de dolomita utilizando a seguinte configuração, de camada mais inferior para mais superior: 10 g de areia de menor granulometria, 10 g de areia de maior granulometria, 3 g de dolomita, 10 g de areia mais fina e 10 g de areia mais grossa.

Para os ensaios em coluna de leito fixo contendo dolomita para estudar a adsorção de fosfato, verificou-se que o tamanho da camada inerte não gerou influência significativa na adsorção. Já na investigação da influência da altura da camada adsorvente, se verificou que a menor camada de dolomita apresentou um tempo de saturação menor em relação ao ensaio com a camada adsorvente maior.

No estudo da influência da vazão na adsorção de fosfato verificou-se que, utilizando solução de fosfato 10 ppm sem alteração do pH, a diminuição da vazão levou a diminuição do tempo de saturação do leito, comportamento diferente do esperado, onde se esperaria que o aumento da vazão saturasse o leito rapidamente.

Quando se avaliou a adsorção para a solução de alimentação com pH alterado inicialmente para 11, verificou-se que, nas mesmas condições de vazão e altura das camadas inertes e adsorvente, o aumento do pH levou a maiores tempos de saturação do leito.

Por fim, avaliando o desempenho da coluna para todos os ensaios, a melhor condição de operação foi em pH 11, utilizando a menor vazão testada, de 10,0 mL.min<sup>-1</sup>, e contendo 3 g de dolomita na camada adsorvente, trazendo um desempenho do leito de 17,4 %. Porém, nessa condição, o volume de solução tratado foi aproximadamente 267 mL por grama de dolomita. Já para a segunda melhor condição de operação, em pH 4 utilizando vazão de 13,3 mL.min<sup>-1</sup> e

3 g de dolomita, se obteve um desempenho de 16,2 % e um volume de solução tratado de 355 mL por grama de dolomita.

Dessa forma, conclui-se que, para adsorção de fosfato em dolomita utilizando coluna de leito fixo, o aumento da camada adsorvente aumenta o tempo de saturação do leito, enquanto que a variação da camada inerte não gera influência na adsorção. Já para os parâmetros de vazão e pH, são necessários mais estudos em diferentes faixas, pois devido a ocorrência de precipitação simultaneamente à adsorção, se obteve resultados diferentes para diferentes valores de pH. Utilizando o pH natural da solução sintética de fosfato, aproximadamente 4, se conclui que na faixa de vazões trabalhada se obteve maiores tempo de saturação e de desempenho do leito. Já utilizando pH 11 se conclui que, na faixa de vazões trabalhada, o tempo de saturação foi semelhante entre as diferentes vazões, mas a diminuição da vazão levou a um desempenho maior do leito.

Ainda, como sugestões de complementação para esse trabalho, sugere-se:

- Avaliação da superfície da dolomita após ensaio de adsorção de fosfato em coluna de leito fixo, a fim de verificar se está ocorrendo precipitação de fosfato de cálcio na superfície do sólido adsorvente.
- Realização de testes diminuindo o pH da solução de alimentação de fosfato e verificação do pH na saída da coluna, para avaliar se é possível, durante a realização dos ensaios, ocorrer dissolução de dolomita em íons  $\text{Ca}^{+2}$ . A partir destes ensaios, poderá ser estudar o comportamento exclusivo da adsorção de fosfato em coluna de leito fixo contendo dolomita.
- Realização de testes com outros sólidos inertes, devido as camadas de areia apresentarem limitações para maiores quantidades de dolomita e vazões. Um possível sólido à ser testado é lã de vidro.

## Capítulo 6

### Referências Bibliográficas

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 14–24, 2005.

AKAY, G.; KESKINLER, B.; ÇAKICI A.; DANIS U. Phosphate Removal From Water By Red Mud Using Crossflow Microfiltration; 1998; Vol. 32, No. 3, pp. 717-726,

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*, 2004. v. 39, n. 5, p. 599–613.

AL-JANABI, N.; VAKILI, R.; KALUMPASUT, P.; GORGOJO, P.; SIPERSTEIN, F. R.; FAN, X.; MCCLOSKEY, P. Velocity Variation Effect in Fixed Bed Columns: A Case Study of CO<sub>2</sub> Capture using Porous Solid Adsorbents. *AIChE Journal*. 10.1002/aic.16135. 2018.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>.

ALVES, C. Tratamento de águas de abastecimento, 2a Edição, Publindústria. 2017.

ANDREOLI, C. V.; CARNEIRO, C. Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Curitiba, Sanepar Finep, 2005.

BASILE, T.; PETRELLA, A.; PETRELLA, M.; BOGHETICH, G.; PETRUZZELLI, V.; COLASUONNO, S.; PETRUZZELLI, D. Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: an eu perspective. *Industrial and engineering chemistry research*, 2011. v. 50, n. 14, p. 8389–8401.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 281, Issue 1, 2005, Pages 49-55, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.076>

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química nova*, 2003. v. 26, n. 4, p. 523–530.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. [S.l.]: Universidade Estadual de Campinas, 2006.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column; *J. Hazard Mater.*. 171 (2009), pp. 886-893.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; DE SOUSA, D. N.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental science and pollution research*, v. 22, n. 10, p. 7936-7947, 2014.

CAN, M. Y.; YILDIZ, E. Phosphate Removal from Water by Flyash: Factorial Experimental Design, *J. Hazard. Mater.*, B135, pp. 165-170, 2006.

CARAPETO, C. (1999). *Poluição das águas*. Universidade Aberta.

CHEN, X.; KONG, H.; WU, D.; WANG, X.; LIN, Y. Phosphate Removal and Recovery through Crystallization of Hydroxyapatite Using Xonotlite as Seed Crystal, *J. Environ. Sci.*, 21, pp. 575-580, 2009.

CORBITT, R. A. (1998). *Standard handbook of environmental engineering*. 2nd Edition, McGraw-Hill Handbooks.

CUEVAS, L. A. S. Adsorção de corantes em turfa de origem magalhânica. [s.l.] Unicamp, 2011.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 93, Issues 1–3, 2001, Pages 135-224, ISSN 0001-8686, [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).

DAUGHTON, C.; TERNES, T. Special report: pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental health perspectives*, 2008. v.107, Suppl.

DAVIS, L. D.; MASTEN, S. J. *Principles of environmental engineering and science*. McGraw-Hill. 2004.

DUNLOP, E. H; GAZZARD, B. G.; LANGLEY, P. G.; WESTON, M. J.; COX, L. R.; WILLIAMS, R. Design features of haemoperfusion columns containing activated charcoal. *Medical & biological engineering*, 1976. v. 14, n. 2, p. 220–226.

ESTEVEES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. 3 Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FRANCO, M. A. E. De; HARO, N. K.; THUROW, E. P. Adsorção de amoxicilina em carvão ativado granulado: cinética, isoterma e curvas de ruptura. Xi encontro brasileiro sobre adsorção.

FRANÇOIS, L. L. Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado visando o tratamento de efluentes hospitalares. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L. Princípios Das Operações Unitárias. Ltc. 1998. ISBN 8521610386.

GARCÍA-MATEOS, F. J. et al. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. Chemical engineering journal, 2015. v. 279, p. 18–30.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. 3. ed. [S.l.]: Prentice-Hall International, 1993.

HAMMER, M. J.; HAMMER, M. J. J. Water and Wastewater technology, 5th Edition, Prentice Hall, Inc. 2003.

HANNA, A. A.; SHERIEF, M.A.; ABO ELENIN, R. M. M., Phosphate Removal from Wastewater by Calcite and Dolomite Ores, Phosphorus Res. Bull., 22, pp. 7-12, 2008.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. Mass Transfer: Fundamentals and Applications; 3. ed.; Prentice-Hall, 1985;

HOMEM, E. M. Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado. [s.l.] Unicamp, 2001.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; EJDER, M; AÇIKYILDIZ, M. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Phosphate on Dolomite, J. Colloid Interface Sci., 277, pp. 257-263, 2004.

LEE, J. W.; YANG, T. H.; SHIM, W. G.; KWON, T. O.; MOON, I. S. Equilibria and dynamics of liquid-phase trinitrotoluene adsorption on granular activated carbon: effect of temperature and ph. Journal of hazardous materials, 2007. v. 141, n. 1, p. 185–192.

LIAO, P.; ZHAN, Z.; DAI, J.; WU, X.; ZHANG, W.; WANG, K.; YUAN, S. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. Chemical Engineering Journal, v. 228, p. 496–505, 2013.

LINS, G. A. Impactos ambientais em estações de tratamento de esgotos (etes). [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

LINS, G. A. Impactos ambientais em estações de tratamento de esgotos (etes). [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton; CRC Press LLC, 2001.

MANGWANDI, C.; ALBADARIN, A. B.; GLOCHEUX, Y.; WALKER, G. M. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite; *Journal of Environmental Chemical Engineering*; Volume 2, Issue 2, 2014, Pages 1123-1130, ISSN 2213-3437.

MANSOR, M. T. C. Potencial de poluição de Águas Superficiais por Fontes não Pontuais de Fósforo na Bacia Hidrográfica do ribeirão do Pinhal, Limeira, SP. 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

MAPA/SDA/CGAL. Determinação colorimétrica de fósforo total em produtos de origem animal. Código: MET POA/SLAV/31/02/01 Emissão: 25/07/2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5ª edição ed. [s.l.] McGraw-Hill International Editions, 1993.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 2004. v. 42, n. 1, p. 83–94.

NGUYEN, C. L.; CHEN, W.; YOUNG, T. DARBY, J. Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: rapid small scale column tests. *Water research*, 2011. v. 45, n. 14, p. 4069–4080. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.037>.

NWABANNE, J. T.; IGBOKWE, P. K. Adsorption performance of packed bed column for the removal of lead (ii) using oil palm fibre. *International journal of applied science and technology*, 2012. v. 2, n. 5, p. 106–115.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Flame Retardants: tris(2-butoxyethyl) phosphate, tris(2-ethylhexyl) phosphate and tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium salts. *Environmental Health Criteria* 218. Geneva, 2000.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Chemical Engineers' Handbook*. 7ª edição ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1997. v. 27.

RHEINHEIMER, M. O. W. Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016

ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M. *Lições de Limnologia*. São Carlos: RiMa, 2005.

ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. Meio ambiente e sustentabilidade. Porto Alegre [Brasil]: Bookman, 2012.

ROQUES, H.; NUGROHO-JEUDY, L.; LEBUGLE, A. Phosphorus Removal from Wastewater by Half-Burned Dolomite, *Water Res.*, 25 (8), pp. 959- 965, 1991.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley – Interscience Publication, 1984.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 174, n. 1, p. 33–40, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>.

SAWYER, N. C.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. Chemistry for environmental engineering. McGraw Hill International Edition, Singapore. 1994.

SCHEER, A. D.; CANTELI, A. M.; CARPIN, D.; MAFRA, M. R. Food Science and Technology Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. *LTW*. [s. l.], v. 59, 2014.

SHI, H.; DING, J.; TIMMONS, T.; ADAMS, C. Ph effects on the adsorption of saxitoxin by powdered activated carbon. *Harmful algae*, 2012. v. 19, p. 61–67. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2012.05.008>.

SONG, S.; LOPEZ, V. A.; HERNANDEZ, C. D. J.; PENG, C.; MONROY, F. M. G. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Res.* 40, 364, 2006.

SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical engineering research and design*, 2012. v. 90, n. 7, p. 967–974. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S; GARCÍA, J. Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: ph influence and desorption studies. *Chemical engineering journal*, 2013. v. 228, p. 102–113.

SPELLMAN, F. R. Handbook of water and wastewater treatment plant operations. Lewis Publishers. 2003.

SPIVEY, J. J.; ROBERTS, G. W.; DAVIS, B. H. Catalyst Deactivation 2001: Proceedings of the 9th International Symposium. Elsevier Science; ed.1. Lexington, KY, USA, October 2001.

SRIVASTAVA, V. C.; PRASADI, B.; MISHRAI, I. M.; MALL, D.; SWAMY, M. M. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. *Industrial and engineering chemistry research*, 2008. v.47, n. 5, p. 1603–1613.

STEPHEN, J. A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, A. Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls. *Industrial & Engineering Chemical Research*, Vol. 44, p. 1942-1949, 2005.

THUROW, E. P. Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

YAN, J.; KIRK, D. W.; JIA, C. Q.; LIU, X. Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 148, no. 1-2, pp. 395–401, 2007.

YUAN, X.; XIA, W.; AN, J.; YIN, J.; ZHOU, X.; YANG, W. Kinetic and Thermodynamic Studies on the Phosphate Adsorption Removal by Dolomite Mineral. *Journal of Chemistry*, vol. 2015, Article ID 853105, 8 pages, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/853105>.

ZAMBON, G. A. Remoção de chumbo ( $Pb^{+2}$ ) utilizando zeólita natural clinoptilolita. Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 97 p. Tese (Mestrado).

ZHANG, J.; SHEN, Z.; SHAN, W.; MEI, Z.; WANG, W. Adsorption Behavior of Phosphate on Lanthanum(III)-Coordinated Diamino-Functionalized 3D Hybrid Mesoporous Silicates Material, *J. Hazard. Mater.*, 186, pp. 76- 83, 2011.