



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologias e Ciências

Faculdade de Engenharia

Marco Tadeu Gomes Vianna

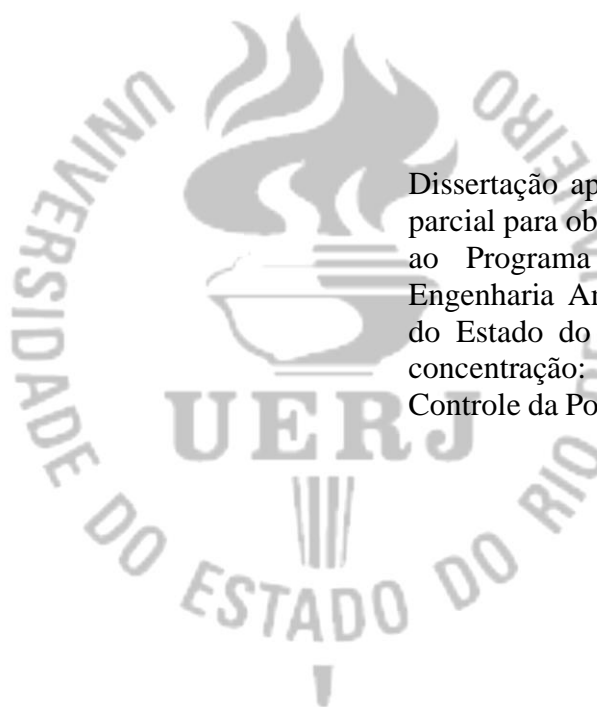
Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol: Equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processo

Rio de Janeiro

2015

Marco Tadeu Gomes Vianna

Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol: Equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processo



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marcia Marques Gomes

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

V617 Vianna, Marco Tadeu Gomes.
Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol: equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processo / Marco Tadeu Gomes Vianna. – 2015.
121f.

Orientador: Marcia Marques Gomes.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Águas residuais - Purificação - Remoção de fosfato - Teses. 3. Sustentabilidade e meio ambiente - Teses. I. Gomes, Marcia Marques. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 628.168

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Marco Tadeu Gomes Vianna

Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol: Equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Marcia Marques Gomes (Orientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr.^a Daniele Maia Bila
Faculdade de Engenharia - UERJ

Dr. Jorge Antonio Lopes
Petrobras Transporte S.A. - TRANSPETRO

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins
Faculdade de Engenharia - UERJ

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Marco Antonio Gomes Vianna e Antonia Mary Gomes, pelo seu apoio incondicional, sacrifício e dedicação irrestrita. Aos demais familiares e amigos pelas palavras de incentivo. À Daiane Bernardes Kurpel pelo amor, paciência e compreensão. Dedico em especial essa dissertação, à Prof.^a Dr.^a Marcia Marques Gomes, por trabalhar de forma tão dedicada, apaixonada e incansável em prol: do desenvolvimento intelectual e humano dos seus alunos; bem como, para o desenvolvimento da pesquisa científica no Brasil. Meu imenso amor, respeito e admiração pelos seus grandes papéis na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marco Antonio e Antonia Mary, por todo o sacrifício, por manterem uma base familiar sólida, pelo apoio, sacrifício, incentivo, amor e dedicação prestados, presto, humildemente, meus agradecimentos.

À Professora Marcia Marques Gomes, não só pela oportunidade de aprendizado e crescimento intelectual, mas também pela confiança depositada, pelas portas abertas e oportunidades, pela amizade, pelo exemplo de pessoa idônea e dedicação profissional, além dos infinitos adjetivos que aqui poderia citar. Dessa forma, presto, humildemente, meus agradecimentos.

Aos professores, que faço questão de citar nominalmente: Eduardo Monteiro Martins, Julio Domingos Nunes Fortes, Gandhi Giordano, Olavo Barbosa Filho, Maria Isabel Rodrigues por compartilharem um pouco de seus conhecimentos, pela oportunidade de aprendizado e paciência nas aulas, presto, humildemente, meus agradecimentos.

Aos amigos de luta, do LABIFI: André Salomão, Alexandre Amaro, Deivisson Cunha, Gabriele Rocha, Greyce Ellen, Francisca Magalhães, Douglas Ferreira, Maíra Mendes, Beta Olivier, Henrique Jabor, Vanda Costa, Janaína Lambert, Raul Severo, Cristiane Neves, Andrea Fideli, pelos valiosos momentos de convívio, pelos momentos de angústia e felicidade, pelos ensinamentos compartilhados, presto, humildemente, meus agradecimentos.

Aos Doutores, Luis Carlos Bertolino e Amit Bhatnagar pelo auxílio com a caracterização dos materiais, presto, humildemente, meus agradecimentos.

Ao Doutor Jorge Antonio Lopes, pela amizade e exemplo de pessoa e de grande profissional, presto, humildemente, meus agradecimentos.

À Daiane Bernardes Kurpel, minha namorada, por todo amor, carinho, compreensão, apoio, sacrifício, companheirismo, por todo o auxílio nessa caminhada, presto, humildemente, meus agradecimentos.

Aos grandes amigos Rene Barreto, Bruno Alves, Leonardo Menezes, Clayton Sampaio, Bruna Medeiros, Carol Oliveira, Wanderlan Silva, Sergio da Rosa Jr., Marcio Costa, pelo carinho, pela amizade sincera, pelas risadas, enfim, por tudo que vocês já sabem e que não caberia somente nesta folha, presto, humildemente, meus agradecimentos.

Aos meus irmãos, Cintia e Alexandre, pelo amor, pela amizade, presteza e companheirismo, presto, humildemente, meus agradecimentos.

A todos os citados, agradeço do fundo do coração por partilharem um pouco do seu valioso tempo comigo.

Primeiro foi necessário civilizar o homem em relação ao próprio homem.
Agora é necessário civilizar o homem em relação a natureza e aos animais.

Victor Hugo

RESUMO

VIANNA, Marco Tadeu Gomes. **Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol:** equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processo. 2015. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

O despejo excessivo de fósforo (P) através do lançamento de efluentes domésticos e industriais não tratados está associado à eutrofização dos corpos hídricos. É fundamental, portanto, a remoção eficiente de P no tratamento desses efluentes e, se possível o seu retorno para uso como fertilizante. O método mais utilizado para a remoção de P de efluentes é a precipitação química. No entanto, essa técnica é relativamente cara e exige um descarte adequado para o lodo químico gerado. Portanto, a busca por novas estratégias de baixo custo, mas com alta eficiência na remoção de P é justificada. No Brasil, duas espécies exóticas conhecidas como coral-sol (*Coccinea Tubastraea* e *Tubastraea tagusensis*) já infestam aproximadamente 2000 Km de litoral da costa brasileira. Essas espécies são consideradas engenheiro de ecossistema, ou seja, criam, modificam e mantêm habitats, e uma vez estabelecidas, podem alterar todo o ecossistema local. Tais espécies constituem uma ameaça, pois promove danos à biodiversidade marinha brasileira, inclusive podendo afetar economicamente as regiões invadidas, com a redução de algumas espécies economicamente importantes. Tais espécies possuem exoesqueletos com elevadas concentrações de carbonato de cálcio, que podem ser potencialmente úteis no tratamento de água, particularmente para a remoção de P. O presente estudo teve como objetivo investigar a capacidade de remoção de P de efluentes sintéticos e reais utilizando pó de exoesqueleto de coral-sol como adsorvente nas formas: bruta (RCS); modificada fisicamente (CSA); modificada quimicamente (CSC) comparando os resultados com Carvão Ativado Comercial em pó (CAC), que é o adsorvente mais utilizado em todo o mundo. Para estudar a eficiência de remoção de ortofosfatos, um desenho fatorial com delineamento central composto rotacional (DCCR) foi aplicado. Com vistas à otimização dessa remoção, foi investigada a influência das variáveis independentes: razão adsorvente/adsorvato, pH; temperatura, associada a estudos de cinética, termodinâmica e de equilíbrio nas melhores configurações obtida pelo DCCR para cada material. As capacidades de remoção de P por RCS, CSA, CSC e CAC utilizando efluente sintético foram de 3685,0 mg P kg⁻¹; 3712,5 mg P kg⁻¹; 4567,5 mg P kg⁻¹; e 1797,5 mg P kg⁻¹ respectivamente. Em todos os casos, o processo de adsorção seguiu o modelo proposto por Langmuir, além de ser um processo termodinamicamente adequado. Para efluentes reais, os materiais adsorventes à base de coral-sol removeram cerca de 100% do fósforo presente na amostra. Com base nestes resultados, o pó exoesqueleto mostrou ser uma alternativa potencialmente sustentável como material adsorvente podendo ser útil em diversas aplicações, tais como o tratamento de águas residuais urbanas e industriais e no controle da população de coral-sol, a partir de sua exploração comercial.

Palavras-chave: Remoção de fósforo; Design fatorial; Otimização de processos; Coral-sol; Processos sortivos.

ABSTRACT

VIANNA, Marco Tadeu Gomes. **Orthophosphate's removal from water and wastewater using Sun Coral skeleton as adsorbent: optimization, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamics aspects.** 2015. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The excessive discharge of phosphorus (P) through untreated urban and industrial wastewater is related to eutrophication of recipient water bodies. It is crucial to promote efficient removal of P and, if possible, to promote the return of P to land by using it as fertilizer. The most used method to remove P from effluent is chemical precipitation. However, this technique is relatively expensive and requires disposal of the chemical sludge generated in the process. Therefore, searching for new low-cost strategies with high efficiency in removal of P is completely justified. In Brazil, two exotic species known as sun-coral (*Coccinea Tubastraea* e *Tubastraea tagusensis*) are already spread along 2000 Km of the Brazilian coast. These species are considered “ecosystems engineers”, since they create, modify and sustain habitats, which once established, can change totally the local ecosystem. Therefore, these species represent a serious threat; since they promote damage do the Brazilian marine biodiversity, which may include economic losses with reduction of economically important marine species. These species have exoskeleton with high concentration of calcium carbonate, which can be potentially used to treat wastewater, particularly for P removal. This investigation focused on the capacity of P removal from synthetic and real wastewaters using powder produced from c coral-sun exoskeleton as adsorbent in three different forms: raw (RCS); physically modified (CSA); chemically modified (CSC) comparing the results to those obtained with commercial activated carbon powder (CAC), which is the most used adsorbent in the world. In order to study the efficiency of the P removal, a factorial design with central composite design (CCD) was applied. In order to optimize the P removal, the influence of three independent variables were investigated: ration adsorbent/adsorbate, pH; temperature, associated to studies of kinetics, thermodynamics and equilibrium in the best configurations obtained with the DCCR for each material. The P removal capacities for RCS, CSA, CSC and CAC using synthetic effluent were 3685.0 mg P kg⁻¹; 3712.5 mg P kg⁻¹; 4567.5 mg P kg⁻¹; and 1797.5 mg P kg⁻¹ respectively. In all cases, the adsorption process followed the model proposed by Langmuir, being the process thermodynamically appropriate. For the real wastewater, the adsorbents produced with coral-sol removed about 100% of the P found in the samples. Based on these results, the exoskeleton powder showed to be a very good option potentially sustainable being useful in several applications, such as urban and industrial wastewater treatment, at the same time promoting the control of the sun-coral population, through its commercial exploitation.

Keywords: Phosphorus removal; Factorial design; Response surface methodology; Sorption processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de especiação das espécies em função do pH para os ortofosfatos.....	19
Figura 2 - Ciclo do Fósforo	20
Figura 3 - Remoção de Fósforo ao longo dos processos de Tratamento de Esgoto.....	26
Figura 4 – Esquema de Funcionamento da resina de troca-iônica	28
Figura 5 - A resina de troca iônica no tratamento de efluentes	29
Figura 6 - A filtração por membrana	30
Figura 7 - Acumulo do adsorvente contido na fase líquida na superfície do adsorvente	32
Figura 8 - Formas de Isotermas de Adsorção	35
Figura 9 - Coral-Sol <i>Tubastraea coccinea</i>	50
Figura 10 - Espalhamento do Coral-Sol pela costa brasileira em 1990.....	51
Figura 11 - Espalhamento do Coral-Sol pela costa brasileira em 2015.....	52
Figura 12 - Exoesqueleto de Coral-Sol após processo de procedimento de lavagem	55
Figura 13 - Frações de Coral-Sol obtidas	55
Figura 14 - Pó de Coral-Sol peneirado	56
Figura 15 - Preparo das amostras para Análise por Difração de Raios-X (CETEM).....	58
Figura 16 - Difrator de Raio-X Bruker D4 Endeavor em funcionamento (CETEM).....	58
Figura 17 - Microscópio eletrônico de Varredura FEI Quanta 400 FEG (CETEM).....	59
Figura 18 - Espectro na Região do Infravermelho do Carvão Ativado Comercial (CAC).....	65
Figura 19 - Espectro de Raios-X do Carvão Ativado Comercial.....	65
Figura 20 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de P pelo adsorvente CAC, com 95% de confiança.....	68
Figura 21 - Superfície de Resposta para remoção de Fósforo pelo modelo predito para o Adsorvente CAC.....	70
Figura 22 - Comparação entre Espectros na Região do Infravermelho do Carvão Ativado Comercial, antes e após processo de remoção de fósforo.	71
Figura 23 - Espectro comparativo de Raios-X do Carvão Ativado Comercial, antes e após a remoção de fósforo	72
Figura 24 - Remoção de fósforo ao longo do tempo pelo adsorvente CAC.....	73
Figura 25 - Isoterma de equilíbrio de adsorção para remoção de P, para o adsorvente CAC ..	75
Figura 26 - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de.....	76
Figura 27 - Obtenção da Equação de Van't Hoff através do gráfico $\ln K_{eq} \times 1/T$	78

Figura 28 - Espectro na Região do Infravermelho da fração bruta do pó de Coral-Sol (RCS)	79
Figura 29 - Espectro de Raios-X da Fração Bruta de Exoesqueleto de Coral-Sol (RCS)	80
Figura 30 - Espectro de Raios-X da Fração de Exoesqueleto de Coral-Sol modificada Fisicamente (CSA)	81
Figura 31 - Espectro de Raios-X da Fração de Exoesqueleto de Coral-Sol modificada quimicamente (CSQ)	81
Figura 32 - Diagrama de Pareto para a remoção de P para os materiais RCS e CSA	85
Figura 33 - Diagrama de Pareto para a remoção de P para os material CSQ	86
Figura 34 - Superfícies de Resposta para RCS	88
Figura 35 - Superfícies de Resposta para CSA	89
Figura 36 - Superfície de resposta para CSQ	89
Figura 37 - Comparação entre Espectros na Região do Infravermelho do material RCS, antes e após processo de remoção de fósforo.	91
Figura 38 - Espectro comparativo de Raios-X do Material RCS, antes e após a remoção de fósforo.	92
Figura 39 - Espectro comparativo de Raios-X do Material CSA, antes e após a remoção de fósforo.	92
Figura 40 - Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, transformação química do material ao reagir com a água.	93
Figura 41 - Remoção de fósforo ao longo do tempo pelo adsorvente RCS	94
Figura 42 - Remoção de fósforo ao longo do tempo pelo adsorvente CSA	94
Figura 43 - Isotermas de equilíbrio de adsorção para remoção de P, para os adsorventes RCS(a) e CSA(b)	96
Figura 44 - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o material RCS.	97
Figura 45 - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o material CSA.	97
Figura 46 - Obtenção da Equação de Van't Hoff através do gráfico $\ln K_{eq} \times 1/T$ para os materiais RCS(a) e CSA(b)	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das concentrações máximas permitidas para fósforo total de acordo com a classificação do corpo receptor (CONAMA 357/05).	24
Tabela 2 - Valores codificados e reais para as variáveis do planejamento experimental.....	60
Tabela 3 - Relação entre a razão adsorvato/adsorvente e concentração de fósforo em solução, usada nos experimentos.	60
Tabela 4 - Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para 3 variáveis independentes, com 4 réplicas no ponto central.....	61
Tabela 5 - Remoção de Fósforo para cada ensaio predito pelo DCCR para o material CAC ..	66
Tabela 6 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de Fósforo pelo material CAC, no intervalo de confiança de 95%.	67
Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ($p \leq 0,05$) para CAC.	69
Tabela 8 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos	74
Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção	76
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de P no material CAC	77
Tabela 11 - Remoção de Fósforo para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do coral sol	82
Tabela 12 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de Fósforo pelos materiais RCS, CSA, CSQ, no intervalo de confiança de 95%.....	84
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ($p \leq 0,05$) para os materiais RCS, CSA e CSQ.....	87
Tabela 14 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos para RCS e CSA	95
Tabela 15 - Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção dos materiais RCS e CSA	98
Tabela 16 - Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de ortofosfatos no material RCS e CSA.....	99
Tabela 17 - Parâmetros reais codificados e remoção predita pelo modelo	102
Tabela 18 - Resultados de Remoção de P para efluente real.....	102
Tabela 19 - Remoção de Ortofosfatos por materiais naturais, rejeitos industriais e materiais desenvolvidos.	104

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1. Fósforo	18
1.2. Eutrofização	21
1.3. Aspectos Legais	23
1.4. Tecnologias de Tratamento para remoção de Ortofosfatos	25
1.4.1. <u>Tratamento Físico-Químico</u>	26
1.4.2. <u>Tratamento Biológico</u>	27
1.4.3. <u>Resinas de troca-iônica</u>	27
1.4.4. <u>Filtração por membrana</u>	29
1.5. Os Processos Sortivos	32
1.5.1. <u>As isotermas de Adsorção (Equilíbrio de Adsorção)</u>	34
1.5.2. <u>Cinética de Adsorção</u>	38
1.5.3. <u>Termodinâmica de Adsorção</u>	42
1.6. Materiais utilizados como adsorventes de ortofosfatos	43
1.6.1. <u>Materiais Naturais</u>	44
1.6.2. <u>Rejeitos de processos utilizados como adsorventes para ortofosfatos</u>	47
1.6.3. <u>Materiais comerciais desenvolvidos para a remoção de ortofosfatos</u>	48
1.7. O Coral-Sol	50
1.8. Planejamento Experimental e Otimização de Processos	53
2. MATERIAL E MÉTODOS	54
2.1. <u>Preparo Experimental</u>	54
2.1.1. <u>Preparo da Vidraria</u>	54
2.1.2. <u>Carvão ativado em pó</u>	54
2.1.3. <u>Preparo do Adsorvente a base de Coral-sol</u>	54
2.1.4. <u>Preparo da solução padrão de ortofosfatos</u>	57
2.2. Caracterização do Material	57
2.2.1. <u>Análises de Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u>	57
2.2.2. <u>Análise por Difratometria de Raio-X (DRX)</u>	57
2.2.3. <u>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	59

2.3.	Planejamento Experimental (Otimização utilizando efluentes sintéticos)	59
2.4.	Análise de Fósforo Total	61
2.5.	Ajuste de pH	62
2.6.	Cinética de Remoção de Fósforo	62
2.7.	Equilíbrio de Remoção de Fósforo	62
2.8.	Termodinâmica de Remoção de Fósforo	63
2.9.	Estudo de Remoção de fósforo com efluente real	63
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1.	Remoção de Fósforo com Carvão Ativado	64
3.1.1.	<u>Caracterização do Adsorvente antes do processo de remoção de P</u>	64
3.1.2.	<u>Resultados de Remoção de P</u>	66
3.1.3.	<u>Caracterização do Adsorvente após o processo de remoção de P</u>	71
3.1.4.	<u>Estudo Cinético</u>	72
3.1.5.	<u>Equilíbrio de Remoção</u>	74
3.1.6.	<u>Termodinâmica de Remoção de P</u>	77
3.2.	Remoção de Fósforo com adsorventes gerados a partir do exoesqueleto de coral-sol (RCS, CSA, CSQ)	78
3.2.1.	<u>Caracterização do Adsorvente antes do processo de remoção de P</u>	78
3.2.2.	<u>Resultados de Remoção de P para os adsorventes provenientes do Coral-Sol</u>	82
3.2.3.	<u>Caracterização dos materiais após o processo de remoção de fósforo</u>	90
3.2.4.	<u>Estudo Cinético</u>	93
3.2.5.	<u>Equilíbrio de Remoção</u>	96
3.2.6.	<u>Termodinâmica de Remoção de P</u>	99
3.3.	Remoção de ortofosfatos de efluente doméstico real utilizando os materiais CAC, RCS, CSA e CSQ	101
3.4.	Comparação com outros materiais adsorventes da literatura	103
4.	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS	108

INTRODUÇÃO

O lançamento de cargas orgânicas e nutrientes de forma contínua, seja por meio dos efluentes industriais ou domésticos, está diretamente associado aos processos de eutrofização de rios e lagos (corpos lóticos e lênticos) (ALTUNDOGAN; TUMEN, 2002). A eutrofização pode ser definida como um processo acelerado de crescimento, principalmente de algas e macrófitas. A grande quantidade de algas e o excesso de plantas rapidamente alteram a qualidade da água, seja por meio da degradação da biomassa ou através de produtos que causam sabor, odor, toxicidade e turbidez elevados (COLLINGWOOD, 1977; SU *et al.*, 2013; UGILT, 2011).

Tal fenômeno está diretamente relacionado ao lançamento de fósforo nestes corpos d'água, pois embora este seja um nutriente essencial, quando em excesso e nas condições ambientais (luz solar e temperatura) adequadas, promove o crescimento de macro e micro-organismos aquáticos que se transformam na principal causa da eutrofização dos corpos de água receptores (FULAZZAKY *et al.*, 2014; SOUSA *et al.*, 2012). Sendo assim, a remoção de fósforo dos efluentes, tanto industriais quanto domésticos, é essencial para a preservação de ecossistemas aquáticos (KARAGEORGIU; PASCHALIS; ANASTASSAKIS, 2007).

A remoção de íons fosfato de efluentes industriais é de grande interesse devido à quantidade de material processado, sendo as indústrias de fertilizantes, detergentes e pigmentos as que mais produzem efluentes com este ânion originário de seus processos (ALVARES *et al.*, 2009). No esgoto doméstico, o fósforo encontra-se na (i) forma inorgânica (ortofosfatos e polifosfatos), tendo origem principal nos detergentes e outros produtos domésticos e na (ii) forma orgânica, ligados a compostos orgânicos de origem fisiológica (MANGWANDI *et al.*, 2014; MOTA; VON SPERLING, 2009). A forma na qual os ortofosfatos são encontrados em água depende do pH, nas espécies químicas PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 (nos efluentes domésticos a forma predominante encontrada é HPO_4^{2-}). Os polifosfatos e o fósforo orgânico são convertidos em ortofosfatos por hidrólise ou mobilização microbiana. Os ortofosfatos são solúveis e considerados as únicas espécies de fósforo assimiláveis pelas plantas e algas, e suas concentrações no esgoto brasileiro oscilam entre 5 a 8 mg L⁻¹ (LOGANATHAN *et al.*, 2014; MOTA; VON SPERLING, 2009).

O método mais utilizado atualmente para a remoção de fósforo das águas residuárias é a precipitação química. Tal método pode reduzir a concentração de fosforo para valores abaixo

de 1 mg L^{-1} em efluentes de estações de tratamentos de esgoto (MOTA; VON SPERLING, 2009). Entretanto, esta técnica apresenta custo elevado e necessita de área muito grande para o depósito e tratamento do precipitado obtido pelo processo. Além dos problemas de manipulação do precipitado e neutralização do efluente, a técnica é inadequada para a descontaminação de efluentes que contém íons em baixas concentrações. Além disso, a precipitação química pode inserir novos poluentes no efluente, como a adição de cloretos e sulfatos na água “tratada” (ALTUNDOGAN; TUMEN, 2002). Por esses motivos, técnicas alternativas para remoção de fósforo devem ser desenvolvidas e testadas, como, por exemplo, tem ocorrido com tratamento biológico, eletrodialise, osmose reversa, ultra filtração e adsorção (ALVARES *et al.*, 2009; LOGANATHAN *et al.*, 2014).

Dentre as técnicas alternativas à precipitação química com potencial de desenvolvimento, a adsorção é vista como uma das mais convenientes e aplicáveis do ponto de vista ambiental e econômico para a remoção de fósforo da matriz água. As grandes vantagens do uso de processos sortivos sobre as outras técnicas são: a facilidade de operação, *design* simples, a possibilidade de regeneração dos adsorventes e a aplicação de materiais de baixo custo provenientes de fontes naturais ou de resíduos no tratamento de efluentes (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; FU *et al.*, 2015; KUMAR, 2013). A adsorção pode ser utilizada como um tratamento terciário e o material adsorvente pode ser aproveitado em outras aplicações, sobretudo na correção de pH dos solos e como adubo na agricultura (KARAGEORGIU; PASCHALIS; ANASTASSAKIS, 2007).

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado para adsorção de contaminantes. Entretanto, este material apresenta um custo industrial relativamente alto, abrindo assim espaço para a pesquisa de novos materiais de baixo custo e alta eficiência (DOS SANTOS; DE ALSINA; DA SILVA, 2007).

Nos últimos anos, vários adsorventes foram testados para a remoção de íons fosfato da água e de esgotos. Vohla *et al.* (2011) listou um total de 19 materiais de origem natural que foram testados como adsorventes para a remoção de fósforo, tais como apatitas, bauxita, calcário, areia, conchas, entre outros. Além dos adsorventes naturais, óxidos e hidróxidos (GENZ; KORNMÜLLER; JEKEL, 2004), hidróxidos duplos lamelares (DAS *et al.*, 2006) e de processos de produção industrial ou agricultura (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010) tem sido recentemente aplicados para tal função (WEN *et al.*, 2015).

A introdução de espécies exóticas em ambientes aquáticos (invasões biológicas) tem sido considerada um grave problema ambiental que pode afetar a integridade das comunidades naturais e dos mecanismos de influência, que incluem: competição, predação e parasitismo;

além de alterar cadeias alimentares e ciclos de nutrientes (BAX *et al.*, 2003; OCCHIPINTI-AMBROGI; SAVINI, 2003). Algumas destas espécies possuem estruturas anatômicas com altas concentrações de carbonatos em sua composição, o que as tornam potencialmente úteis no tratamento de água, particularmente para a remoção de fósforo.

Uma dessas invasões biológicas ocorre no litoral brasileiro. Os corais-sol (*Tubastraea coccínea* e *Tubastraea tagusensis*) são espécies de origem asiática, muito abundantes em águas do oceano Índico e do oceano Pacífico. O primeiro registro das espécies na costa brasileira ocorreu na década de 1980, em plataformas de petróleo e gás na Bacia de Campos, norte do estado do Rio de Janeiro (CASTRO; PIRES, 2001). Hoje, os registros se estendem aos Estados de São Paulo (MANTELATTO *et al.*, 2011), Espírito Santo, Santa Catarina (SILVA, EDER CARVALHO; BARROS, 2011), Bahia (SAMPAIO; MIRANDA; MAIA-NOGUEIRA, 2012) e Sergipe, ao longo de 2000 km de costa, bem como, pelo menos, 20 plataformas de petróleo, navios e boias náuticas (SILVA *et al.*, 2014).

Uma vez estabelecidos, os corais-sol alteram as funções e a estrutura das comunidades, além de serem resistentes a substratos específicos e condições de habitat adversas, que podem contribuir para a invasão de novas áreas (CREED; DE PAULA, 2007). Estudos recentes têm demonstrado que os corais-sol tem capacidade de produzir substâncias com propriedades anti-incrustantes e anti-predatórias além de liberar substâncias alelopáticas capazes de provocar a necrose dos tecidos de corais típicos da costa brasileira (LAGES *et al.*, 2010). Estes corais também têm características reprodutivas típicas de espécies oportunistas, como a alta produção de oócitos, idade de reprodução precoce, curto tempo de incubação do embrião e hermafroditismo (CREED; DE PAULA, 2007). Dessa forma, a espécie constitui uma ameaça ao equilíbrio de ecossistemas, pois promove danos na biodiversidade marinha brasileira, inclusive podendo afetar economicamente as regiões invadidas com a redução de algumas espécies economicamente importantes.

O presente trabalho visa avaliar a capacidade de remoção de ortofosfatos usando como o meio adsorvente ou removente, adsorventes produzidos a partir do exoesqueleto calcário dos corais-sol, desta forma, conferindo a essa espécie invasora uma utilidade, nos casos em que a remoção da mesma se faça necessária. Como objetivos específicos destacam-se:

- Sintetizar adsorventes modificados física e quimicamente a partir do exoesqueleto de corais-sol;
- Caracterizar física e quimicamente os adsorventes sintetizados;

- Avaliar a interação entre os ortofosfatos e os respectivos adsorventes sintetizados, sob diversas condições experimentais em água artificialmente contaminada;
- Construir um modelo para otimização do processo de remoção de ortofosfatos, utilizando ferramenta estatística de delineamento central composto rotacional;
- Validar experimentalmente o modelo elaborado;
- Avaliar o processo sob a ótica da cinética química, equilíbrio químico e termodinâmica, a partir do modelo otimizado;
- Comparar os resultados obtidos pelos adsorventes gerados com os do carvão ativado;
- Avaliar a remoção dos compostos de um efluente real (esgoto doméstico) utilizando para tanto, um reator de bancada otimizado em batelada.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

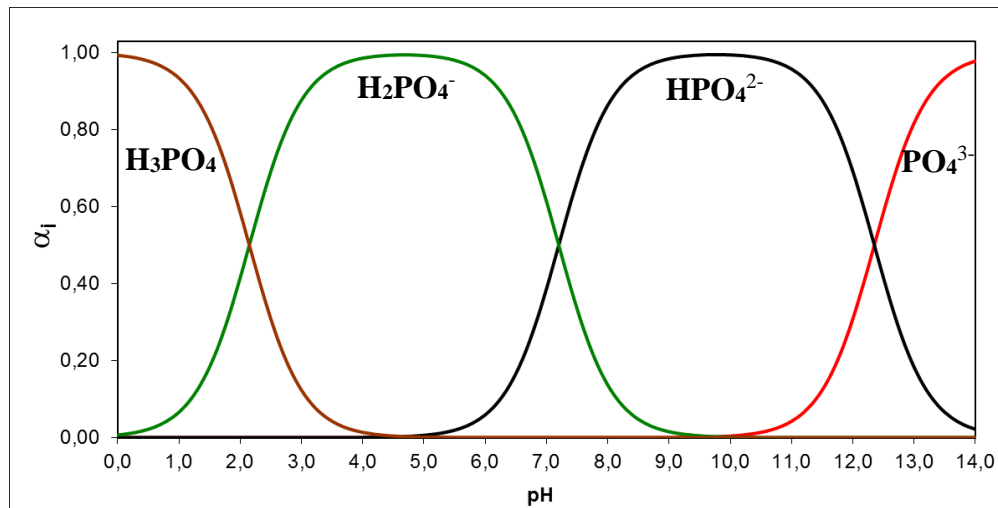
A presente revisão bibliográfica foi focada, principalmente, na presença do fósforo e quando em excesso nos corpos hídricos, ocasionando o fenômeno conhecido como eutrofização. Dessa maneira, são abordados os aspectos legais que fornecem parâmetros a fim de controlar a descarga dos ortofosfatos em corpos hídricos receptores, discutindo os valores estabelecidos na legislação. Posteriormente são abordados os métodos gerais de tratamento de efluentes e suas vantagens e desvantagens, culminando com o estudo do tratamento de efluentes utilizando-se processos sortivos e suas propriedades ou características físico-químicas. Conseqüentemente, são destacados os materiais naturais e sintéticos mais utilizados em processos sortivos, com relação à remoção de ortofosfatos. Por fim, o coral-sol é apresentado como espécie invasora do litoral brasileiro e o potencial de uso no tratamento de efluentes para remoção de ortofosfatos.

1.1. Fósforo

O fósforo (P) é um elemento que pertence ao Grupo 15 da Tabela Periódica, e é classificado como um não-metal. O fósforo é essencial para a vida exercendo funções no estoque, na transferência de energia das células, no sistema genético e na estrutura óssea dos animais vertebrados. As células usam adenosina tri-fosfato (ATP) como precursor energético de inúmeros processos biológicos, incluindo fotossíntese, contração muscular e síntese de proteínas. Os grupos fosfatos também são encontrados em nucleotídeos e nos ácidos nucléicos; além de que minerais de fosfato são o componente estrutural principal em vertebrados, sendo a hidroxiapatita - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, o principal mineral encontrado no corpo humano (HUGHES *et al.*, 2002). Contudo, o fósforo é geralmente mais escasso do que outros elementos existentes na composição dos organismos vivos, como o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (CALOW; PETTS, 1992).

O fósforo existe de maneira primária como fosfato sob duas formas: ortofosfatos (todas as espécies de fosfatos provenientes do ácido fosfórico) e fosfatos orgânicos (de origem fisiológica). A forma na qual os ortofosfatos são encontrados na água (espécies químicas PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) dependem do pH. Nos corpos hídricos as espécies mais comumente encontradas são HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , em função do pH mais comumente encontrado nos mesmos (entre 6,0 e 9,0).

Figura 1 - Diagrama de especiação das espécies em função do pH para os ortofosfatos.

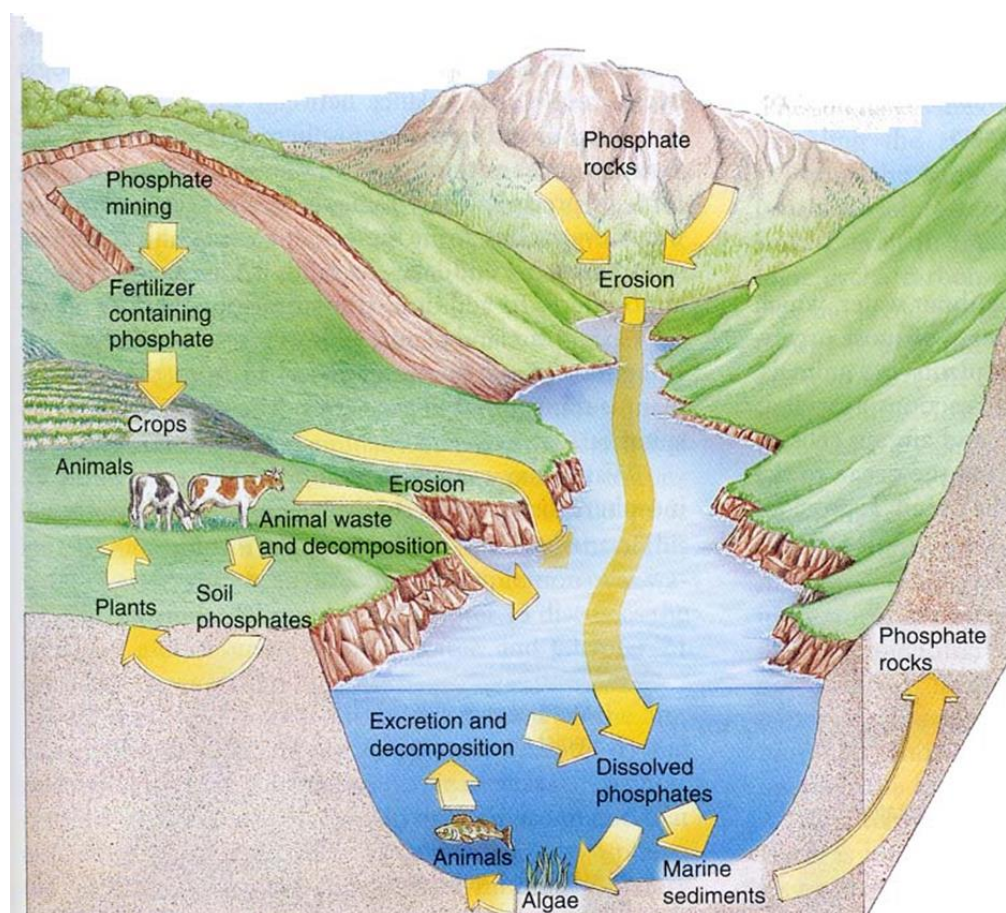


Fonte: O AUTOR, 2015.

O fósforo é um elemento de ciclo fundamentalmente sedimentar (figura 2), sendo seu principal reservatório, a Litosfera. Dessa forma, possui ocorrência generalizada em toda a crosta terrestre sendo encontrado em muitos ambientes geológicos diferentes: em rochas ígneas, metamórfica, e rochas sedimentares, assim como em ambientes de baixa temperatura e sedimentares como um precipitado a partir de soluções hidrotermais. Os minerais de fosfato mais abundantes estão no grupo de apatita, sendo a fluorapatita e a hidroxiapatita as formas mais comuns na natureza. Durante o intemperismo, as rochas liberam gradualmente o fósforo sob a forma de ortofosfatos, que são solubilizados em água, e dessa forma são incorporados aos organismos vivos. Os ortofosfatos são convertidos em fosfatos orgânicos através de reações bioquímicas nos animais e plantas, que quando morrem, ou excretam, liberam estes fosfatos orgânicos que são mineralizados e posteriormente convertidos a ortofosfatos. Por fim, tais ortofosfatos são incorporados aos sedimentos, de forma a se encontrar novamente nas rochas e depósitos minerais, restaurando o ciclo (CALOW; PETTS, 1992).

O ciclo do fósforo é vagaroso e a maior parte flui em uma direção, das terras para os oceanos. Retorna ao solo através do ciclo das rochas, através de tempos da ordem de centenas de milhares ou milhões de anos, ou através de excrementos de animais (ZILBERMAN, 1997).

Figura 2 - Ciclo do Fósforo



Fonte: CALOW & PETTS, 1992.

A ação antropogênica também é contemplada no ciclo. O fósforo é distribuído no meio ambiente, através da emissão de efluentes industriais e domésticos, sobretudo devido ao uso de fertilizantes sintéticos, bastante aplicado em sistema de produção agrícola e devido ao uso excessivo de detergentes a base de fósforo nas atividades de limpeza doméstica. O fósforo presente nos detergentes e na água residuária bruta ocorre na forma de polifosfatos solúveis. Os polifosfatos são moléculas mais complexas com dois ou mais átomos de fósforo que se transformam em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise, que apesar de lento, inicia-se, e parcialmente ocorre no próprio sistema de coleta de efluente. Os ortofosfatos são diretamente disponíveis para o metabolismo sem necessidade de conversões a formas mais simples. O fósforo originário dos detergentes pode representar até 50% da concentração de fósforo total no esgoto doméstico (MOTA; VON SPERLING, 2009).

Em rios brasileiros de Minas Gerais e São Paulo, a média de concentração de fósforo é de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$. As atividades agrícolas aumentam os níveis de fósforo para $0,05\text{-}0,1 \text{ mg L}^{-1}$, e os efluentes municipais podem aumentar a concentração de fósforo para valores acima de $4,0$

mg L⁻¹. Sendo que a incorporação de fósforo as estruturas minerais estimada em média anual de 0,5 mg L⁻¹ (BRASIL, 2010; MEYBECK, 1982; SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 1994).

O fósforo é frequentemente o macronutriente limitante no que diz respeito à produção primária em sistemas aquáticos. Devido a sua relativa escassez, é rapidamente removida do seu estado dissolvido e incorporado a biomassa viva. Sendo assim, a dinâmica da cadeia alimentar desempenha um papel importante tanto no sequestro quanto na reciclagem do fósforo em sistemas aquáticos. O excesso de fósforo no ambiente aquático ocasiona o fenômeno conhecido como eutrofização.

1.2. Eutrofização

A eutrofização é o enriquecimento do meio aquático com nutrientes, especialmente compostos de nitrogênio e fósforo, causando o crescimento de algas e macrófitas aquáticas, de modo a produzir um distúrbio indesejado na biota local e negativamente o corpo d'água (DOKULIL; TEUBNER, 2011; MOTA; VON SPERLING, 2009). No entanto, é um processo natural dentro da sucessão ecológica dos ecossistemas, quando um ecossistema se transforma utilizando a interação do corpo hídrico com o meio terrestre que o circunda (BRAGA *et al.*, 2005; WETZEL, 2001).

Dessa forma, os corpos hídricos podem ser classificados em termos de sua produção primária, ou seja, a quantidade de carbono orgânico produzido pela fotossíntese durante o ciclo anual (DOKULIL; TEUBNER, 2011), conforme abaixo:

- Oligotróficos: apresentam pouca produtividade primária (7-25 g C m⁻² ano⁻¹);
- Eutrófico Natural: lagos com excessiva produção primária, com altas concentrações de nutrientes (75-250 g C m⁻² ano⁻¹);

A eutrofização natural é um fenômeno lento, de modo que a mudança do ecossistema ocorre de jeito paulatino que pode durar dezenas de anos (WETZEL, 2001). No entanto, o processo pode ser acelerado devido à intervenção humana em corpos hídricos que sofrem ocupação de atividades industriais, agrícolas ou zonas urbanas. Sendo assim, a eutrofização associada a intervenção humana é chama de eutrofização cultural ou acelerada (BRAGA *et al.*, 2005).

- Eutrófico (influência de eutrofização humana): lagos com excessiva produção primária, com altíssimas concentrações de nutrientes em decorrência das atividades humanas ($250-700 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$);

Etapas do processo de eutrofização cultural:

- 1) Com a elevação da concentração de nutrientes, observa-se a elevação da densidade populacional de algas e macrófitas. As algas podem atingir superpopulações, no evento denominado floração de algas; macrófitas como o aguapé também se proliferar (MOTA; VON SPERLING, 2009);
- 2) Aumento da população de organismos decompositores (aeróbios e anaeróbios);
- 3) Ocorrência de condições anaeróbias no fundo do corpo d'água. A luz não penetra tão profundamente no corpo d'água devido ao aumento da turbidez, de tal modo que organismos produtores primários de fundo não realizam a fotossíntese e morrem.
- 4) Bactérias heterotróficas que se alimentam da matéria orgânica das algas e de outros microrganismos mortos, consumindo oxigênio dissolvido do meio líquido;
- 5) Redução da concentração de oxigênio dissolvido na água;
- 6) Mortalidade de organismos aeróbios maiores, como peixes e crustáceos, diminuição da biodiversidade;
- 7) Os animais mortos sofrem decomposição e, então, mais matéria orgânica é disponibilizada no meio, o que favorece a proliferação de mais organismos decompositores, com maior redução de teor do oxigênio. Com a brusca redução do teor de oxigênio, a decomposição torna-se anaeróbia, com produção de gases tóxicos como, por exemplo, o gás sulfídrico.

Os principais efeitos indesejáveis da eutrofização são (BRANCO; ROCHA, 1979; BRANCO, 1986; DOKULIL; TEUBNER, 2011; HARPER, 1992; MOTA; VON SPERLING, 2009; THORNTON *et al.*, 1999):

- Aumento da biomassa de fitoplanctons e macrófitas;
- Formação de espécies de algas que podem ser tóxicas;
- Aumento da biomassa de algas bentônicas e epífitas;
- Mudança na composição de espécies de vegetação de macrófitas;
- Aumento de biomassa de espécies de organismos decompositores;

- Aumento da mortalidade de peixes;
- Redução da diversidade de espécies;
- Aparecimento de vetores invasores, como mosquitos e insetos;
- Redução da biomassa de peixes economicamente importantes;
- Diminuição da transparência da água;
- Depleção de oxigênio no corpo de água
- Problemas estéticos e recreacionais;
- Diminuição do uso da água para recreação, balneabilidade e redução geral na atração turística do corpo hídrico;
- Maior dificuldade e elevação dos custos de tratamento da água.
- Redução da navegabilidade e da capacidade de transporte.

A depleção do corpo hídrico através da eutrofização cultural depende do aporte de nutrientes inseridos em suas águas. Dessa forma, a limitação e o controle do lançamento de nutrientes são fundamentais para controlar o processo de eutrofização (SMITH; TILMAN; NEKOLA, 1999; TUSSEAU-VUILLEMIN, 2001). Salas & Martino (2001) ao analisarem vários corpos de água em áreas tropicais e subtropicais da América do Sul e Caribe, observaram que a limitação do crescimento do fitoplâncton nos mesmos, é devida principalmente ao fósforo. Segundo Esteves (1988), na maioria das águas continentais o fósforo é o principal fator limitante de sua produtividade. Além disso, tem sido apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial destes ecossistemas.

Dessa forma são requisitados padrões legais de lançamento desse contaminante nos corpos hídricos, de forma a evitar a sua degradação ambiental pela eutrofização.

1.3. Aspectos Legais

De forma a alcançar reduções do impacto ambiental e a melhoria da qualidade de vida, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio das Resoluções Nº 357/2005 e Nº 430/2011 regulamentou os valores máximo de concentração dos constituintes de águas residuárias para o descarte em corpos de água receptores, o que inviabiliza o descarte direto dos efluentes domésticos e industriais.

De tal forma, os efluentes só podem ser descartados nos corpos d'água, mediante tratamento e obedecendo às condições, padrões e exigências dispostas no Art. 16 da resolução

CONAMA Nº 430/2011. Entretanto, para os parâmetros que não constam na resolução como metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado (Art. 12, CONAMA Nº 430/2011).

Sendo assim, para os estados que não tem legislação própria para o lançamento de efluentes, não existindo parâmetro de descarte para fósforo no descarte do efluente tratado, deve-se levar em conta a classe em que se encontra o corpo d'água receptor (conforme Art. 17 CONAMA Nº 430/2011). Na tabela 1, são mostrados os valores das concentrações máximas permitidas para fósforo total, o qual o efluente tratado deve se enquadrar para que possa ser descartado. (CONAMA, 2005)

Tabela 1 - Valores das concentrações máximas permitidas para fósforo total de acordo com a classificação do corpo receptor (CONAMA 357/05).

Corpo receptor	Classificação do corpo receptor (mg L ⁻¹ P)			
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Água doce (ambiente lântico)	0,020	0,030	0,050	-
Água doce (Ambiente intermediário)	0,025	0,050	0,075	-
Água doce (Ambiente lótico)	0,100	-	0,150	-
Água salobra	0,124	0,186	-	-
Água salina	0,062	0,093	-	-

Fonte: BRASIL, 2005.

Os valores das concentrações de fósforo permitidas nos corpos hídricos são bastante baixos com relação aos valores geralmente encontrados nos efluentes. Segundo Mota (2005), a concentração média de fósforo nos efluentes domésticos é de 4 a 12 mg L⁻¹.

Jordão e Pessoa (2005) informam que um limite máximo de 1 mgP L é fixado em vários estados para o lançamento em corpos d'água fechados (lagos, lagoas e baías).

Esforços de remediação de até um pequeno lago são geralmente proibitivos do ponto de visto dos custos, e é muito difícil, se não impossível, muitas vezes, retornar um lago ou reservatório de volta a um estado trófico anterior. A melhor abordagem é a proativa, baseada no controle da emissão de fósforo em bacias hidrográficas de forma a proteger os corpos d'água da eutrofização. Para isto, o emprego de técnicas de tratamento de efluente para o fósforo são necessárias.

1.4. Tecnologias de Tratamento para remoção de Ortofosfatos

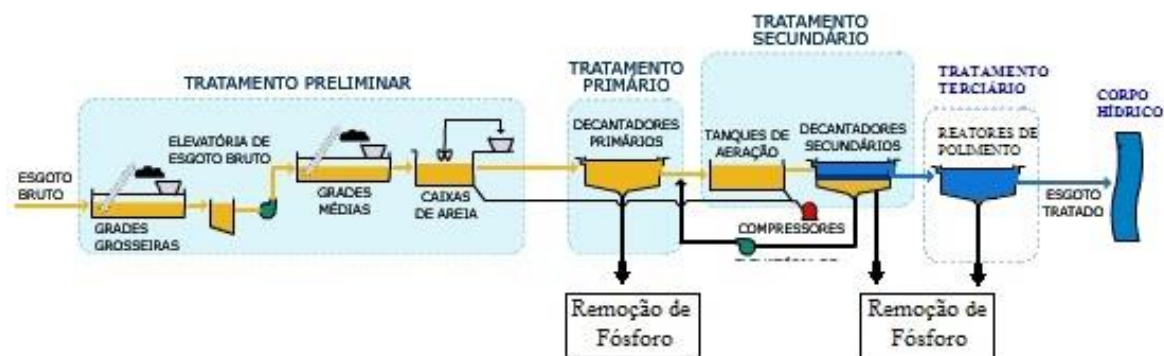
O tratamento de águas residuárias é uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos (PUNMIA *et al.*, 1998; WOODARD, 2001). O tratamento físico engloba fenômenos de natureza física, tais como: gradeamento, peneiramento, sedimentação, floculação, decantação, filtração, osmose reversa, resfriamento, etc. O tratamento químico inclui a aplicação de produtos químicos ou de reações e interações químicas, tais como: coagulação, correção de pH (neutralização), equalização (homogeneização), precipitação, oxidação, redução, adsorção, troca iônica, eletrodialise, desinfecção, etc. O tratamento biológico baseia-se em processos biológicos/bioquímicos. Os processos biológicos podem ser aeróbio ou anaeróbio, tais como: lodos ativados, lagoas de estabilização, lagoas aeradas, filtros biológicos, biodiscos, reatores anaeróbios, entre outros (NUNES, 2014; PUNMIA *et al.*, 1998).

Uma vez que os esgotos domésticos possuem altas concentrações de fósforo, podendo chegar a 25 mg L^{-1} (MANAHAN, 2010), a eficiência na remoção de fosfatos deve ser bastante elevada. Esta remoção pode ocorrer em diferentes etapas do processo de tratamento a saber:

- (1) no processo primário de tratamento (físico-químico) no decantador primário – processos de precipitação e coagulação;
- (2) no processo secundário de tratamento (biológico) – o fósforo é incorporado por microrganismos e o lodo formado é descartado em uma das etapas de tratamento, pode ser removido nos decantadores secundários ou nos reatores de lodo ativado;
- (3) após o tratamento de resíduos secundário, em etapa de polimento, que não é usual nos sistemas de tratamento brasileiro.

O esquema para remoção de fósforo pode ser observado na figura 3:

Figura 3 - Remoção de Fósforo ao longo dos processos de Tratamento de Esgoto.



Fonte: Adaptado de NOVAIS (2012).

1.4.1. Tratamento Físico-Químico

A remoção de ortofosfatos oriundo de efluentes é conduzida por processos físico-químicos e processos biológicos. No sistema de tratamento primário, os processos físico-químicos que incluem a precipitação do fósforo com sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), com cloreto férrico (FeCl_3), ou cal são os mais utilizados. Como resultado do processo, ocorre a precipitação de fosfato de alumínio (AlPO_4), fosfato férrico (FePO_4), ou hidroxiapatita ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$).

Quadro 1 - Precipitantes químicos para fosfatos e seus respectivos produtos

Precipitantes	Produtos
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaO	$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ (Hidroxiapatita)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaO + NaF	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (Fluorapatita)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	AlPO_4
FeCl_3	FePO_4
MgSO_4	MgNH_4PO_4

Fonte: O AUTOR, 2015.

Concomitantemente ao processo de precipitação de AlPO_4 e FePO_4 , ocorre a floculação, que exige uso de coagulantes e conseqüentemente ocasiona em uma maior geração de lodo, demandando aumento no custo associado a disposição do lodo.

Na precipitação com cal virgem ocorre a formação de hidroxiapatita ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$), sendo um processo mais barato, porém dependente da concentração de fósforo e do pH (ECKENFELDER JR, 1989), além de ser um processo relativamente lento que pode durar dias (BOISTELLE; LOPEZ-VALERO, 1990; MUSVOTO, 2000).

As principais vantagens do tratamento físico-químico são: a boa qualidade do efluente produzido e o baixo custo de implantação das unidades de tratamento, com eficiência de remoção de fósforo em torno de 95% (NUNES, 2014). No entanto, a precipitação química pode inserir novos poluentes, como a adição de cloretos e sulfatos (ALTUNDOGAN; TUMEN, 2002), que podem gerar problemas nas etapas de tratamento posteriores, além da remoção do fósforo que é nutriente necessário para os processos biológicos de tratamento que ocorrem posteriormente

1.4.2. Tratamento Biológico

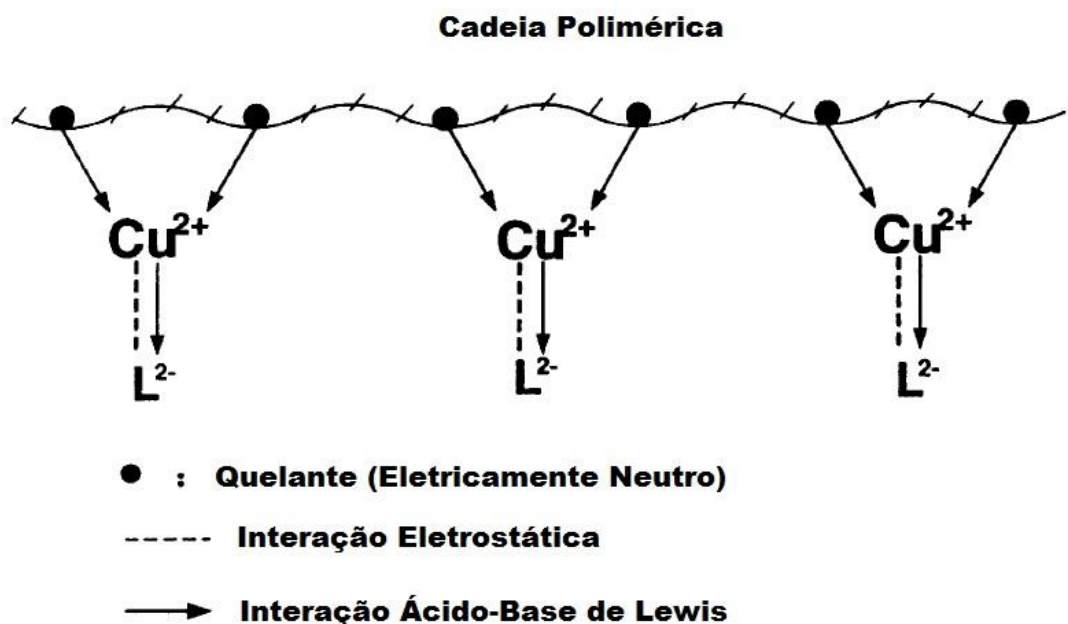
O processo de remoção biológica do fósforo baseia-se na alternância entre as condições aeróbias e anaeróbias. Nesta situação a assimilação de fósforo pelas bactérias é superior a remoção conseguida em outros processos metabólicos. A condição de alternância entre aeróbio e anaeróbio no sistema gera uma situação de estresse, propiciando a elevada capacidade de desenvolvimento de organismos acumuladores de fósforo, chamados de poli-P (CHAO, 2006). Essa indução da remoção do fósforo culmina com o aumento do percentual do fósforo na fração ativa do lodo (JEON; PARK, 2000). A vantagem da remoção biológica em relação aos tratamentos físico-químicos devido a melhor relação custo/benefício, porém há uma grande quantidade de lodo gerada, podendo ocasionar problemas logísticos para o seu descarte (CHAO, 2006). Alguns estudos sugerem que a remoção biológica de fósforo seja de 70 – 90%, desde que haja uma concentração mínima de 0,025 mg P / mg SSV (AKIN; UGURLU, 2004; NÓBREGA, 2009; SOBRINHO; SAMUDIO, 2000).

1.4.3. Resinas de troca-iônica

A técnica baseia-se na remoção de ânions de efluentes por meio de resinas poliméricas contendo metais de transição, como o Cobre, em tratamentos a nível terciário. Os cátions incorporados sobre a fase polimérica agem como um sítio de troca iônica, de tal modo ânions com características adequadas podem se ligar fortemente a esse sítios. Dentre os ânions com fortes características de ligação com esses sítios encontram-se os ortofosfatos (GUPTA, V. K.;

CARROTT; RIBEIRO CARROTT, 2009). A técnica é amplamente difundida industrialmente para purificação de água para processo industrial e para tratamento de seus respectivos rejeitos.

Figura 4 – Esquema de Funcionamento da resina de troca-iônica

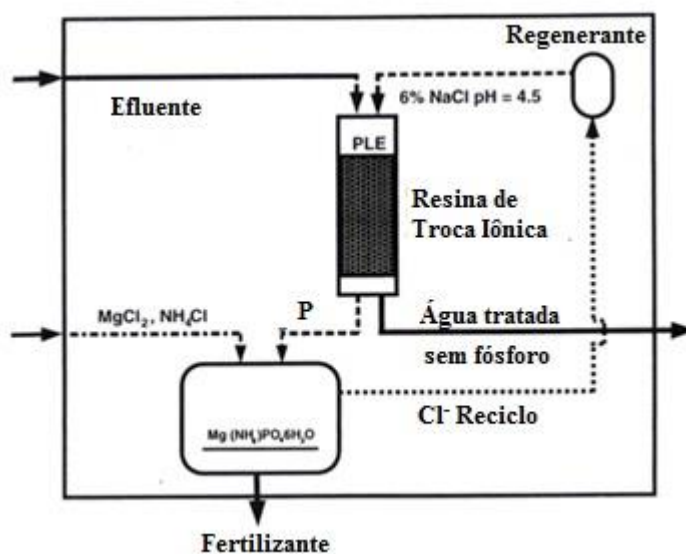


Fonte: Adaptado de GUPTA & ZHAO, 2000.

De um modo genérico, o processo de troca do ligante com o polímero dopado pode ser visto como a formação de um complexo ternário. O polímero (copolímero de estireno-divinilbenzeno) possui um grupamento funcional quelante, sendo assim, coordena fortemente o íon metálico através de ligações covalentes, aprisionando o íon metálico a sua estrutura. Por sua vez, o metal de transição (Ácido de Lewis) atrai os ânions (Bases de Lewis). Na figura acima, a atração entre os pares iônicos são mostradas pelas setas satisfazendo eletronicamente ambos os pares, ao mesmo tempo as interações eletrostáticas também podem ocorrer pela superfície polimérica pela deslocalização da carga metálica (GUPTA, V. K.; CARROTT; RIBEIRO CARROTT, 2009).

A água contaminada passa através da resina de maneira que os ânions contidos em solução sejam absorvidos pela mesma (Figura 5). Uma vantagem do processo é reduzir as concentrações de ortofosfatos a menos de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, além de possuir uma alta capacidade de regeneração. Como desvantagem observa-se um alto custo das resinas, além de uma operação complicada requerendo um operador de grau de instrução elevado e a eficiência da resina para compostos alvo pode ser afetada por íons interferentes.

Figura 5 - A resina de troca iônica no tratamento de efluentes



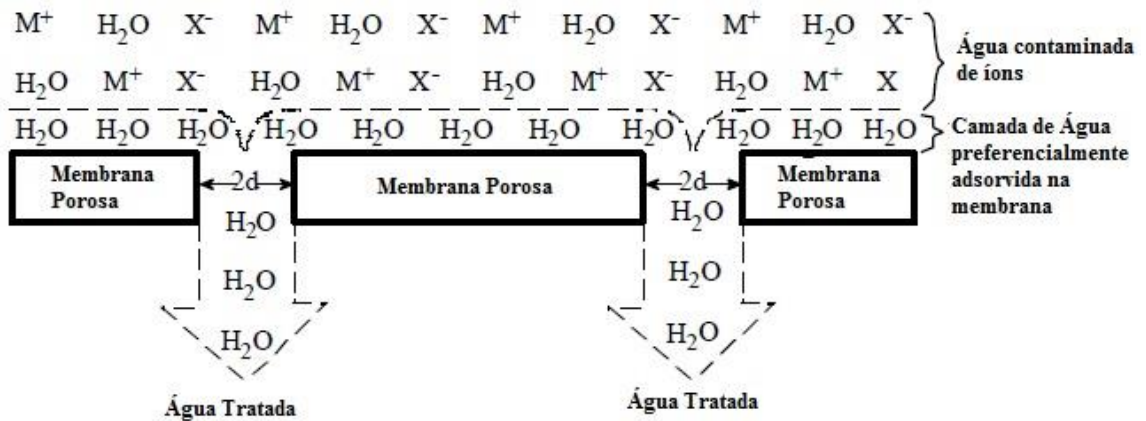
Fonte: Adaptado de GUPTA & ZHAO, 2000.

1.4.4. Filtração por membrana

Os principais processos de separação por membranas para o tratamento de águas são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, e a osmose reversa. O processo consiste na utilização da pressão hidráulica como força motriz para separar a água dos contaminantes (MIERZWA *et al.*, 2008). O principal fator que governa a capacidade de separação de cada processo é a abertura dos poros das membranas, pois o tamanho dos poros por si só representa uma barreira física para contaminantes que sejam maiores que a abertura dos mesmos. Desse modo as membranas de osmose reversa são as que possuem menor diâmetro de poro seguido pelas membranas de nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração (DROSTE, 1997).

As membranas por osmose reversa são capazes de reter os ortofosfato, podendo diminuir a concentração da espécie para a escala de $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo uma das alternativas tecnológicas para a remoção do referido grupamento aniônico no tratamento terciário. Como vantagem para utilização da técnica observa-se a alta eficiência de remoção e a pouca geração de resíduos sólidos. Como desvantagem observa-se a incrustação da membrana, tornando altos os custos de operação e manutenção.

Figura 6 - A filtração por membrana



Fonte: Adaptado de MANAHAN, 2010.

Os métodos supracitados, embora eficazes para o tratamento de fósforo e de uma ampla variedade de poluentes aquáticos, têm as suas próprias deficiências, incluindo operacionais e problemas de descarte. A tecnologia de tratamento de água só pode ser bem sucedida se for possível aplica-la não só em condições de laboratório, mas também sendo eficaz em condições de operação em escala real (e sendo economicamente viável) (KUMAR, 2013).

A seleção e o sucesso de uma tecnologia em sua maioria dependem da: fonte de poluição, da concentração de poluentes na água, da competição entre íons, dos subprodutos formados durante o processo de tratamento e a necessidade de tratamento secundário, destinação dos resíduos gerados, *design* e infraestrutura necessária para a ampliação do processo para o processo de tratamento em grande escala (KUMAR, 2013).

O Quadro 2, descreve os processos convencionais mais utilizados que removem múltiplos contaminantes aniônicos sendo resumidas suas vantagens e desvantagens.

Quadro 2 - Tecnologias de tratamento para remoção de fósforo

Tecnologia de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Troca seletiva de íons (<i>Resina de troca iônica</i>)	Efetivo, bem definido com relação a capacidade de remoção, reações rápidas e operação simples, alta regeneração.	Custo das resinas relativamente alto; requer operador de grau de instrução elevado, eficiência afetada por íons interferentes;
Coagulação e coprecipitação (<i>coagulação com alumínio/ferro, precipitação com calcário</i>)	Reações rápidas, simples operação.	Quantidades de rejeitos tóxicos elevada; a condição do meio a ser tratado influencia na eficiência de remoção;
Filtração por membrana (<i>nanofiltração, osmose reversa</i>)	Bem-definida e alta eficiência de remoção, gera poucos rejeitos sólidos	Incrustação de Membrana comum; altos custos de operação e manutenção
Assimilação biológica	Prático e econômico	Não é adequado dependendo da composição do efluente; requer muitos cuidados com o meio de cultivo;
Adsorção (<i>zeólitas, sílica gel, carvão ativado, adsorventes naturais</i>)	Grande variedade de poluentes-alvo, simples operação.	Outros íons podem competir e adsorver, a substituição do adsorvente pode ser exaustiva.

Fonte: adaptado de LITO *et al.*, 2012 e TUUTIJÄRVI, 2013.

Dentre os processos descritos no Quadro 2, o processo de adsorção é bastante promissor. O processo é amplamente utilizado em instalações de água para o controle de poluentes específico e não-específicos. É também uma das tecnologias que têm sido amplamente utilizados para o tratamento de poluentes inorgânicos de água (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2011; LITO; ANICETO; SILVA, 2012).

O processo de adsorção tem sido utilizado na remoção de fósforo de águas de rios e lagoas, devido a sua alta eficiência mesmo para concentrações baixas de fósforo. Muitos adsorventes tem sido estudados para remover ortofosfatos, tais como apatitas, bauxita, calcário, areia, conchas (VOHLA *et al.*, 2011). Além dos adsorventes naturais, óxidos e hidróxidos (GENZ; KORNMÜLLER; JEKEL, 2004), hidróxidos duplos lamelares (DAS *et al.*, 2006), e de processos de produção industrial ou agricultura (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

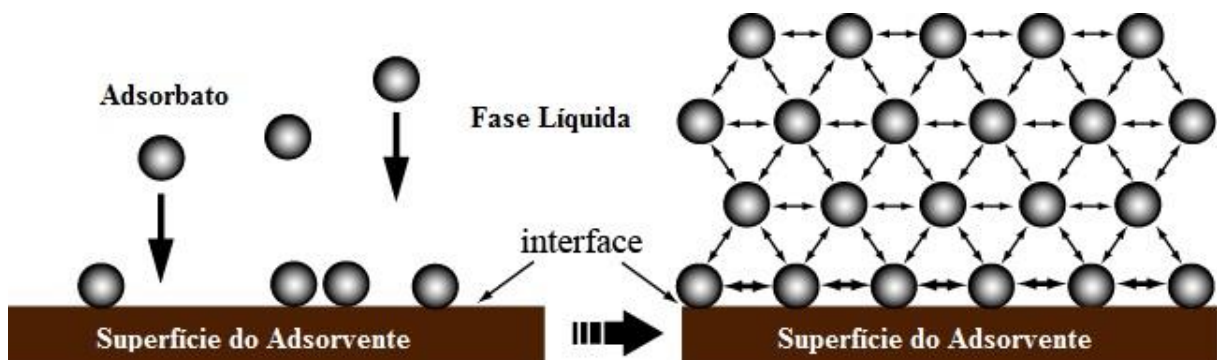
1.5. Os Processos Sortivos

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente (seja ele um átomo, íon ou molécula) em uma fase gasosa ou líquida é transferido para uma superfície sólida. O fenômeno foi observado pela primeira vez por C. W. Scheele em 1773 quando gases foram expostos a uma superfície de carbono (MANTELL, 1951; MASSCHELEIN, 1992). Entretanto, o termo adsorção foi introduzido pela primeira vez por Kayser em 1881 para diferenciar a acumulação ocorrente na superfície da penetração intermolecular.

O fenômeno ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (VASQUES, 2008).

A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na preparação do adsorvente. A atração do sólido, em certos casos, é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturação dos sítios ativos ou até que as condições da superfície sejam alteradas, de modo a reduzir as forças de atração (SCHNEIDER, 2008).

Figura 7 - Acumulo do adsorvente contido na fase líquida na superfície do adsorvente



Fonte: Adaptado de BHATNAGAR, 2012.

Os dois principais componentes descritos por este processo são chamados de adsorvente e adsorvato. O adsorvato (ion ou molécula em solução) é o material que acumula na interface de uma superfície sólida, que é chamado de adsorvente. Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa do material adsorvente. A adsorção física corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (DROGUETT, 1983).

Entretanto, a quimiosorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT, 1983). Com exceção de alguns casos, como a adsorção de H_2 em Ferro, a adsorção química é exotérmica e reversível.

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (MCCAFFERTY, 2015; SCHNEIDER, 2008; VASQUES, 2008).

A adsorção é influenciada e afetada por vários fatores, como (SOUZA, 2008; VASQUES, 2008):

- A Estrutura molecular adsorvente;
- Área superficial específica do adsorvente, distribuição e tamanho dos poros;
- A natureza dos grupos estruturais presentes na superfície do adsorvente;
- A estrutura molecular e carga do adsorvato;
- A característica da fase aquosa: como valor de pH, força iônica e a temperatura;

Segundo Dabrowski (2001), a uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato presente em solução, até um valor de saturação. Dessa forma pode-se construir curvas de equilíbrio, em termos da quantidade de substância adsorvida por grama de sólido adsorvente, em curvas denominadas Isotermas de adsorção. O uso dos modelos preditos pelas isotermas são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

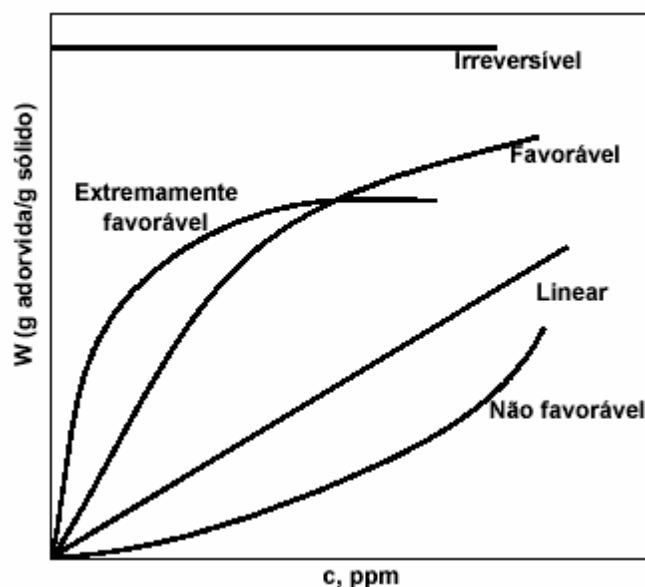
1.5.1. As isotermas de Adsorção (Equilíbrio de Adsorção)

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (VEGLIÒ; ESPOSITO; REVERBERI, 2003). O cálculo da quantidade de adsorvente capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura do adsorvente e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (YUN *et al.*, 2001).

Para se obter uma isoterma, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e temperatura constante até atingir o equilíbrio, determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, através de parâmetros de ajustes obtidos de modelos matemáticos que os representam (LIMONS, 2008).

Na Figura 8 estão representadas as formas mais comuns de isotermas. A isoterma côncava indica comportamento desfavorável para a captação do adsorvato estudado. As isotermas lineares passam pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do líquido. As isotermas convexas são favoráveis, pois maiores quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixa concentração de soluto (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

Figura 8 - Formas de Isotermas de Adsorção



Fonte: Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005.

A descrição das isotermas se dá a partir das equações empíricas, de forma que suas constantes sejam determinadas de forma experimental. O método usual para a determinação das constantes dos modelos é a linearização da equação que descreve o equilíbrio (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011). Na literatura existem diversas modelagens para as isotermas de adsorção, destacando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich (VIJAYARAGHAVAN; PALANIVELU; VELAN, 2006), que são as mais usadas. De acordo com Vasques (2008), as isotermas de adsorção indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

1.5.1.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Isoterma de Langmuir considera que os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente, de forma que ocorre a formação de uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente, apresentando boa concordância com a larga variedade de dados

experimentais (GONÇALVES JÚNIOR; SELZLEIN; NACKE, 2009; VOLESKY; HOLAN, 1995). A equação de Langmuir descreve bem a adsorção física em superfícies sólidas com um tipo de sitio ativo de adsorção (DĄBROWSKI, 2001). A Isoterma de Langmuir é representada pela equação 1, a seguir:

$$Q_{eq} = \frac{QK_L C_{eq}}{1+K_L C_{eq}} \quad (1)$$

Onde:

Q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente, no equilíbrio;

Q é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), é relacionada à área do adsorvente;

K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) relacionada à constante de equilíbrio e a energia de adsorção (ΔG_{ads}) (LIU, 2006);

C_{eq} é a Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg L^{-1})

A equação pode ser rearranjada e representada pela sua forma linear. As constantes de capacidade máxima de adsorção (Q) e de Langmuir (K_L) podem ser determinadas pelo coeficiente angular e coeficiente linear da reta, respectivamente (NJOKU *et al.*, 2011) .

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (2)$$

Onde:

Q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente, no equilíbrio;

Q é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), é relacionada à área do adsorvente;

K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) relacionada à constante de equilíbrio e a energia de adsorção (ΔG_{ads}) (LIU, 2006);

C_{eq} é a Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg L^{-1})

1.5.1.2. Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera que a adsorção ocorre em uma estrutura multicamadas. O modelo não prevê a saturação dos sítios e considera a superfície do adsorvente heterogênea, de forma que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (TAVARES *et al.*, 2003; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008). Indicando assim, que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, em sistemas diluídos (AZIZIAN, 2004). O modelo descreve bem o comportamento de moléculas pequenas em baixas concentrações (DĄBROWSKI, 2001). A equação 3 corresponde à isoterma de Freundlich:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (3)$$

Onde:

Q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente (mg g^{-1}), em equilíbrio;

K_F é a constante de Freundlich, relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente;

C_{eq} é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução (mg.L^{-1});

n_F é a constante de Freundlich, indica a intensidade de adsorção e está relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

O modelo matemático de Freundlich pode ser utilizado na forma linear aplicando-se logaritmos a ambos os lados da equação, de forma a obter a seguinte equação linearizada (WAN NGAH; HANAFIAH, 2008):

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n_F} \log C_{eq} \quad (4)$$

Onde:

Q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente (mg g^{-1}), em equilíbrio;

K_F é a constante de Freundlich, relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente;

C_{eq} é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução (mg L^{-1});

n_F é a constante de Freundlich, indica a intensidade de adsorção e está relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Desta equação, são obtidos os valores da constante de Freundlich (K_F), que indica a intensidade de adsorção, e $1/n_F$ que informa se a adsorção é um processo favorável ou desfavorável. Quando $1/n_F$ é menor que 1, a adsorção é considerada favorável (MONTEIRO, 2009).

1.5.2. Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos aplicados em processos sortivos são baseados nos modelos cinéticos de transferência de massa das reações químicas. A cinética ou rapidez em que uma reação química ocorre é determinada por fatores como: a natureza dos reagentes, as concentrações iniciais dos reagentes envolvidos na reação, a temperatura, a concentração de espécies interferentes, a superfície de contato. E de forma geral pode é representada pela equação de Gulberg-Waage:

$$\text{Rapidez} = k \cdot [\text{concentração dos reagentes}]^a \quad (5)$$

Onde:

k é a constante que rege a “velocidade” da reação;

a é ordem em que a reação ocorre.

Se o expoente a for igual a 1, considera-se que a reação é de primeira ordem. Ou seja, quando a concentração dos reagentes se dobra, a rapidez da reação dobra, quando se triplica a concentração dos reagentes, a velocidade triplica, e assim sucessivamente.

Caso o expoente a seja igual a 2, a reação é considerada de segunda ordem. De modo que se ao duplicar a concentração de reagentes, a velocidade quadruplica, se triplicar a concentração dos reagentes a reação ocorre 9 vezes mais rápida, e assim sucessivamente.

Caso o expoente a seja igual a 0, a equação é denominada de ordem zero. De modo que a velocidade de reação independe da concentração do reagente.

No entanto, para a avaliação da rapidez do processo de adsorção, a lei de Gulberg-Waage possui limitações (AZIZIAN, 2004). Com relação a cinética de adsorção, outros fatores interferem na rapidez, tais como (DĄBROWSKI, 2001):

- Se a adsorção ocorre em Monocamada e multicamada na superfície do adsorvente;
- Se ocorre a associação de moléculas na superfície;

- A heterogeneidade energética da superfície do adsorvente;
- A Topografia dos sítios de adsorção;
- O grau de difusão superficial do adsorvato;

Sendo assim, surgiram adaptações nas equações da lei cinética, de modo a permitir o estudo da cinética de adsorção, a partir das respostas obtidas nos estudos de equilíbrio (AZIZIAN, 2004). Desse modo, foram desenvolvidos os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular, sendo estes os mais usados como forma de descrever a cinética de adsorção.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química onde a velocidade de adsorção pode ser determinada pelas equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordem (YANG; AL-DURI, 2005). Estes modelos apresentam a quimissorção como etapa de controle da velocidade da reação. O modelo de difusão intraparticular mostra a etapa de difusão interna como determinante da velocidade de reação, oriunda a segunda Lei de Fick (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005).

1.5.2.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Modelo de Lagergren)

O modelo cinético de Lagergren foi o primeiro a ser formulado para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO, Y. S.; MCKAY, 2004). Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001). Como desvantagem, o modelo se ajusta bem para a faixa de tempo de até 30 min do processo de adsorção, não se ajustando bem para toda a faixa de tempo (AKSU, 2001). O modelo é desenvolvido a partir da equação cinética de primeira ordem, sua forma linear é expressa conforme equação 6:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

Onde:

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

q_t = quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}) em tempos diferentes;

k_1 = constante de rapidez do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t = tempo decorrido (min).

A aplicabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ em função de t (HO, Y.S; MCKAY, 1999).

1.5.2.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito por HO & MCKAY (1999), onde o modelo descreve um processo de adsorção de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato. Ao contrário do modelo anterior, o modelo de pseudo-segunda ordem prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001). O modelo é desenvolvido a partir da equação cinética de segunda ordem, sua forma linear é expressa conforme equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvidos no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}) em tempos diferentes;

k_2 é a constante de rapidez do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

t representa o tempo decorrido (min).

Se o processo de adsorção corresponder a uma cinética de pseudo-segunda ordem, o gráfico t/q_t em função de t , da equação 7, fornece uma relação linear, pela qual q_e e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, respectivamente.

Segundo HO & MCKAY (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudo-segunda ordem.

1.5.2.3. Modelo cinético de difusão intraparticular

O modelo cinético de difusão intraparticular proposto por Weber & Morris (1963), assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intraparticular é a fator que controla as etapas do processo de adsorção (YANG; AL-DURI, 2005). O modelo é expresso pela equação 8:

$$q_e = K_{id}t^{1/2} + C_i \quad (8)$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvidos no equilíbrio (mg g^{-1});

K_{id} é a constante de difusão intraparticular ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

t é o tempo decorrido (min);

C_i é a espessura do efeito da camada limite (mg g^{-1}) (HAN *et al.*, 2010).

Se a difusão intraparticular estiver envolvida na adsorção, então um gráfico de q_e em função de $t^{1/2}$ resulta em uma relação linear que permite calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta (OZCAN; OZCAN, 2004).

Em muitos estudos, são observados gráficos multilíneares (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; KUMAR, 2013; WU; TSENG; JUANG, 2009), esse fato vem sendo atribuído a duas etapas no processo de adsorção:

- 1) Transporte inicial intraparticular do adsorvato controlado por processos de difusão da superfície do adsorvente;
- 2) Difusão lenta do adsorvato a partir do sitio superficial para os poros interiores do material (KUMAR, 2013).

Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; OZCAN; OZCAN, 2004). Adsorventes que apresentam estrutura porosa, com grande área de superfície e estrutura interna desenvolvida, resultam em difusão intraparticular (BASIBUYUK; FORSTER, 2003).

1.5.3. Termodinâmica de Adsorção

Segundo Dadashev (2008), os aspectos termodinâmicos no processo de adsorção foram desenvolvidos por Gibbs. A viabilidade termodinâmica e a natureza do processo de adsorção são avaliadas utilizando três parâmetros termodinâmicos básicos: a energia livre Gibbs para o processo sortivo (ΔG^0_{ads}), a entalpia padrão de adsorção (ΔH^0_{ads}) e o valor padrão de entropia de adsorção (ΔS^0_{ads}).

O valor de ΔG^0_{ads} pode ser obtido através da equação 9, quando o processo se encontra em equilíbrio:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \quad (9)$$

Onde:

R = constante universal dos gases perfeitos $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = temperatura na escala absoluta (K);

K_{eq} = constante de equilíbrio da reação (L mol^{-1});

A constante K_L obtida pelo modelo de isoterma de Langmuir tem sido frequentemente considerado como a constante de equilíbrio, K_{eq} , e utilizada em cálculos da variação da energia livre de Gibbs padrão no processo de adsorção (LIU, 2006).

Os valores de ΔH^0_{ads} e ΔS^0_{ads} podem ser obtidos a partir da equação de Van't Hoff (equação 10), que estabelece a relação entre $\ln K_{eq}$, a entalpia e a entropia de adsorção, quando o processo se encontra em equilíbrio.

$$\ln(k_{eq}^0) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

Onde:

K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação;

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

T é a temperatura utilizada nos testes de adsorção em escala absoluta (K);

ΔH^0_{ads} é a entalpia de adsorção (J mol^{-1});

ΔS^0_{ads} é a entropia de adsorção ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Os valores de ΔH_{ads}° e ΔS_{ads}° são obtidos a partir do gráfico $\ln(k_{eq})$ como função do inverso da temperatura, dessa forma obtém-se uma reta cujo coeficiente angular permite a obtenção da entalpia de adsorção. Dessa forma, o intercepto no eixo das ordenadas permite o cálculo da entropia de adsorção.

A condição de espontaneidade da reação de adsorção pode ser verificada através da expressão

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (11)$$

Onde:

ΔG_{ads}° é a energia livre de Gibbs para o processo sortivo ($J mol^{-1}$);

$\Delta G_{ads}^{\circ} < 0$ processo é espontâneo, $\Delta G_{ads}^{\circ} > 0$ processo não é espontâneo.

T é a temperatura utilizada nos testes de adsorção em escala absoluta (K);

ΔH_{ads}° é a entalpia de adsorção ($J mol^{-1}$);

ΔS_{ads}° é a entropia de adsorção ($J K^{-1} mol^{-1}$).

1.6. Materiais utilizados como adsorventes de ortofosfatos

Em certas localidades, areias e solos disponíveis são utilizados para reter fósforo. Contudo, esses materiais eram utilizados com base no conhecimento popular, com alguma eficiência, mas sem nenhum estudo sobre a eficiência de remoção de fósforo. Estudos realizados durante a última década demonstram a importância de achar materiais disponíveis localmente com uma alta capacidade de remoção de fósforo (WESTHOLM, 2006).

Dessa forma, muitos pesquisadores utilizam esses materiais como “meio filtrante” de reatores seletivos de ortofosfatos em sistemas construídos em escala de bancada e real (BROGOWSKI; RENMAN, 2004; KWON *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2006). Em comum, esses estudos apresentam materiais ricos em Cálcio (Ca), Ferro (Fe) e Alumínio(Al) em sua composição apresentando alto rendimento para remoção de fósforo, pela remoção das espécies de ortofosfato via adsorção ou precipitação. Alguns desses materiais, além de alto rendimento para a remoção de ortofosfatos podem saturar somente depois de anos de uso (ARIAS; DEL BUBBA; BRIX, 2001), dependendo da forma como são empregados. Tornando esses materiais uma solução sustentável se utilizados como material de enchimento desses reatores seletivos (BRIX; ARIAS; DEL BUBBA, 2001).

Na mesma linha de raciocínio aparece um segundo grupo de materiais com capacidade de remoção de fósforo, os rejeitos de processos industriais. Muitos desses materiais são ricos em Cálcio, ferro e alumínio e podem ser utilizados para fins mais nobres. Um exemplo desse tipo de material é a lama vermelha proveniente dos processos de mineração da bauxita, o material tem altos teores de alumínio em sua composição e sua utilização para a remoção de ortofosfatos de efluentes é promissora, se apresentando como uma alternativa sustentável para utilização desse rejeito (CASTALDI *et al.*, 2010; OLGUN; ATAR; WANG, 2013; POULIN; BLAIS; MERCIER, 2008).

O terceiro grupo são os de materiais projetados e vendidos comercialmente prometendo uma remoção de fósforo, via processos sortivos. Assim como nos grupos anteriores, estes materiais são ricos em Cálcio, Ferro e Alumínio, e contam com uma superfície projetada que propicia o alto desempenho para remoção de fósforo.

1.6.1. Materiais Naturais

Neste grupo, destacam-se materiais naturais, como Apatitas, Bauxitas, Cascalhos, Calcários, Areias, conchas e solos, materiais utilizados em pesquisas científicas recentes visando à remoção de fósforo.

1.6.1.1. *Apatita*

É um grupo de minerais de fosfato, de fórmula química geral $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, sendo os mais comuns: a hidroxiapatita, a fluorapatita, e a cloroapatita, contendo OH^- , F^- e Cl^- , respectivamente, na composição química. Apatitas sedimentares são caracterizadas por altos teores de Cálcio (Ca) e fósforo (P) (31,4% de Ca e 11,3% de P em Bellier *et al.* (2006); 37,3% de Ca e 16,8% P em Molle *et al.* (2005); 37,6% de Ca e 15,2% de P em Joko (1984). Acredita-se que o fósforo contido no cristal de apatita funcione como um catalisador que reduz a barreira de energia de ativação entre o cristal fósforo em solução. No entanto, a distinção entre adsorção e cristalização (precipitação) não é clara nos mecanismos de remoção de fósforo, considerando-se que esses fenômenos ocorram concomitantes. Resultados em batelada demonstram remoção de fósforo por sorção entre 0,4 e 4,8 g de P kg^{-1} (BELLIER; CHAZARENC; COMEAU, 2006; JOKO, 1984; MOLLE *et al.*, 2005). Experimentos em escala real têm demonstrado resultados promissores, com redução de 90% do fósforo em altas concentrações de ortofosfatos (de 20 mg L^{-1} do efluente, reduziu para 2 mg L^{-1} no efluente de saída do reator) (BELLIER; CHAZARENC; COMEAU, 2006).

1.6.1.2. Bauxita

A bauxita é uma mistura natural de minerais ricos em óxidos de alumínio hidratados e óxidos de Ferro. Estudos recentes demonstram alta eficiência para remoção de ortofosfatos, com resultados de remoção que variam de 16,1-67,3% no caso da bauxita bruta e 48,3-97,9% no caso da bauxita ativada (estudos realizados a partir de uma solução de 10 mg L⁻¹) (ALTUNDOGAN; TUMEN, 2003).

1.6.1.3. Cascalho

Nos sistemas onde o meio adsorvente é o cascalho, foram observados que os principais mecanismos de remoção de fósforo são à base de reações de adsorção e precipitação com Ca, Al e Fe (KORKUSUZ; BEKLIOĞLU; DEMIRER, 2005). Akrotos & Tsihrintzis (2007) utilizaram um tanque de cascalho para tratamento de esgoto, obtendo remoção de 43,9% de ortofosfatos. Korkusuz et al. (2005) mostram que a maioria dos cascalhos utilizados como substratos em sistemas de wetland de fluxo subsuperficial geralmente não contêm concentrações elevadas de Ca, Al, Mg e Fe, pela assimilação de tais compostos pela biomassa, e assim a remoção do fosfato é, em geral, baixa e varia entre os sistemas estudados. Aplicado em um sistema de tratamento de esgotos baseado em Wetland, estudos demonstram uma variabilidade de 4-22,4% na remoção de ortofosfatos por cascalho (HE *et al.*, 2007; KORKUSUZ; BEKLIOĞLU; DEMIRER, 2005).

1.6.1.4. Calcário

O calcário é uma rocha sedimentar muito comum de origem bioquímica, gerada principalmente a partir dos restos de organismos como: moluscos, braquiópodes, briozoários, crinóides e corais. Esses animais vivem no fundo do mar e quando morrem suas conchas se acumulam em pilhas, a aglutinação das pilhas forma as rochas calcárias. O composto pode ser encontrado na forma pura na natureza, como calcita (CaCO₃), mas em maior parte está associado a outros minerais e areia. Os calcários possuem afinidade com ânions e removem ortofosfatos através de processos de adsorção e, dependendo do pH, precipitação. Johansson (1999) encontrou uma capacidade de remoção de fósforo de 200 a 300 mg de P Kg⁻¹ de calcário. DeBusk *et al.* (2004) mostraram em estudos com Wetlands que a remoção de fósforo a partir de “filtros de calcário” foi de 46%.

1.6.1.5. Areias

A areia é formada majoritariamente por dióxido de silício (SiO_2), mas pode conter compostos de Cálcio, Alumínio e Ferro, dependendo da geologia da região. Sendo assim, como nos cascalhos, o fósforo se liga com a areia como consequência de reações de precipitação e adsorção com Cálcio (Ca), Alumínio (Al) e Ferro (Fe), de forma que a capacidade de remoção de fósforo pela areia como meio filtrante é fortemente dependente da quantidade de minerais desses elementos existentes no meio (NETTER, 1994). Pant *et al.* (2001), mostraram que em alguns locais do Canadá a areia possui elevadas concentrações de Ferro e Alumínio, mostrando capacidade alta para remoção de fósforo por processos sortivos. Farahbakshshazad & Morrison (2003) demonstram remoção de 40% de ortofosfatos a partir de solução que variavam entre 0,5 e 2,0 mg P L⁻¹.

1.6.1.6. Areia de conchas

As areias de conchas são materiais de carbonatos de cálcio provenientes da sedimentação de conchas, caracóis e corais, com uma granulometria similar as areias e cascalhos. Um milhão de toneladas desse composto é anualmente removido da costa da Noruega (ROSETH, 2000), para usos na agricultura, sobretudo na calagem do solo. As areias de conchas demonstram capacidade de adsorção média de ortofosfatos de 9,6 g P kg⁻¹, chegando a 17 g P kg⁻¹ (ROSETH, 2000; SØVIK; KLØVE, 2005). Adam *et al.* (2006) encontrou uma capacidade média de remoção de fósforo de 92%.

1.6.1.7. Solos

A retenção de fósforo por minerais, húmus e turfa é relacionada com a quantidade de compostos de Ferro e Alumínio presentes nos solos (GIESLER *et al.*, 2005; HARTIKAINEN, 1982; HEIKKINEN *et al.*, 1995; NIEMINEN; JARVA, 1996). Esses compostos de Alumínio e Ferro são abundantes na maioria dos solos até o horizonte B, mas são escassos em solos de turfa (NIEMINEN; JARVA, 1996). Johansson (1999) verificou a remoção de 85-92% de ortofosfato, para esse tipo de solo. Hill *et al.* (2000) utilizaram solo argiloso do horizonte E para teste de remoção de fósforo, o estudo constatou que a fração obtida era rica em cálcio, com remoção média de fósforo de 53%.

1.6.1.8. Zeolitas

Zeolitas são aluminossilicatos hidratados, compostos por cadeias de anéis tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 , ligados por cátions intersticiais (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) originando uma estrutura aberta, com grandes canais, nos quais a água e outras moléculas podem se alojar. São conhecidas mais de 80 espécies de zeólitas naturais e mais de 150 artificiais. Drizo et al. (1999) descreve que as Zeólitas tem capacidade de adsorção máxima de $0,462 \text{ g P Kg}^{-1}$. Chen et al. (2006) encontrou a máxima retenção de diferentes zeólitas em diferentes faixas de pH, definido pelo modelo de Langmuir, em faixas de $0,01-0,05 \text{ g P Kg}^{-1}$.

1.6.2. Rejeitos de processos utilizados como adsorventes para ortofosfatos

1.6.2.1. Cinzas volantes

As cinzas volantes são resíduos provenientes da combustão do carvão mineral pulverizado, utilizado em usinas termelétricas. Esses resíduos basicamente são constituídos de partículas esféricas vítreas de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), cal (CaO) e óxidos de ferro. Cinzas volantes são amplamente utilizadas na agricultura para melhorar as propriedades físicas e químicas do solo (KUKIER; SUMNER; MILLER, 1994). Com relação aos ortofosfatos, no tratamento de efluentes, CHEN et al. (2007) verificaram que cinzas com alta proporção de cal na composição podem remover até $42,6 \text{ g P kg}^{-1}$. Yan et al. (2007) relata que a remoção segue a equação de Langmuir, com remoção de $29,5 \text{ g P Kg}^{-1}$. He et al. (2007) estudaram wetlands contruídos para o tratamento efluentes, com um sistema de 3 reatores preenchidos por cinzas, obtendo resultado de 83% para remoção de ortofosfatos.

1.6.2.2. Lama vermelha

A lama vermelha é um sub-produto relacionado a produção de alumínio a partir da bauxita utilizando o Processo de Bayer. Essa substância provoca graves problemas ambientais, devido à sua elevada alcalinidade e quantidade geradas. As preocupaçãoes ambientais e econômicas levaram a investigação para encontrar formas eficazes de utilizar esse sub-produto abundante e disponível, umas das utilizações encontradas é a remoção de ortofosfatos (SHANNON; VERGHESE, 1975). Li et al. (2006) encontraram uma alta capacidade de

remoção de 345,5 g P Kg⁻¹ para lama vermelha aquecida em experimentos em batelada, no entanto a solução efluente do tratamento se apresentou com dureza muito elevada, além de muito alcalina. Para a lama vermelha sem tratamento, a capacidade máxima de adsorção, foi de 113,9 g P kg⁻¹, com processo seguindo isoterma de Langmuir.

1.6.2.3. Escória de alto-forno

Escória de alto forno é um co-produto não-metálico poroso produzido na indústria do ferro e do aço. Na siderurgia, materiais, incluindo minério de ferro, sucata de metal, e agentes de fluxo, tais como cal, são aquecidos em temperatura acima dos seus respectivos pontos de fusão. Dois líquidos principais são formados: o metal em fusão e um líquido com uma densidade relativa menor formando uma camada sobre a superfície do material fundido que é chamado de escória (PROCTOR *et al.*, 2000).

Os estudos utilizando tal material para remoção de fósforo apresentam resultados conflitantes, com remoção de ortofosfatos variando de 0,1 até 50 g P kg⁻¹ de Material (GRNEBERG; KERN, 2001; MANN; BAVOR, 1993; SAKADEVAN; BAVOR, 1998). Essa grande dispersão dos resultados relaciona-se com o fato de que essas substâncias apresentam composições variadas, e estão relacionadas ao processo industrial a que elas estão inseridas. No entanto, a escória contendo altas concentrações de cálcio provou ter uma alta capacidade de adsorção de fósforo. Drizo *et al.* (2006) obtiveram resultados de 100% de remoção, associados a mecanismos de adsorção específica de fósforo e remoção de fósforo via precipitação de hidroxiapatitas. Shilton *et al.* (2006) apresentam filtros preenchidos com escória de alto forno em tratamento em escala-real, observando resultados de 77% de remoção, com reatores que funcionaram durante 5 anos.

1.6.3. Materiais comerciais desenvolvidos para a remoção de ortofosfatos

1.6.3.1. Filtra P

Filtra P é o produto do aquecimento de uma mistura de pedra calcária, gesso e óxido de ferro. O produto, é fortemente alcalino, devido a formação de Ca (OH)₂ (cerca de 20%), no processo. É utilizado em granulometria de 2-13 mm para utilização como filtro de tratamento de águas, sendo seu maior uso no controle de ortofosfatos em aquário. Gustafsson *et al.* (2008)

estudaram o Filtra P como alternativa de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios durante 68 semanas, onde a remoção encontrada foi de 98,2% de fósforo.

1.6.3.2. Agregados de Argila expandida

Agregados leves de argila expandida apresentam boa permeabilidade em água e capacidade de adsorção de fósforo (DRIZO, A. *et al.*, 1999; HARRIS; MAEHLUM, 2003; JENSSEN; KROGSTAD, 2003; JOHANSSON, 1997; MÆHLUM, 1995; ÖÖVEL *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 1997). O material é fabricado utilizando agregados de argila submetidos um forno rotativo a 1200 °C. É um produto composto principalmente de argila natural, não é suscetível ao ataque químico, podridão ou geada e tem uma longa vida útil. Vohla *et al.* (2005) relata remoção de 3,2 g de P Kg⁻¹ de material. Öövel *et al.* (2007) analisaram o fluxo de subsuperfície CW tratamento de águas residuárias de uma escola com agregados de argila expandida por cerca de 2 anos. O efeito de purificação de P total foi, em média, 89%. Öövel *et al.* (2007).

1.6.3.3. Filtralite®

Filtralite é um agregado leve de argila expandida desenvolvida especialmente para a adsorção de fósforo (ADAM *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2003). O produto é feito a partir de argila mineral natural com aditivos naturais à base de Cálcio e Magnésio, sendo o material submetido a um forno rotativo à 1200 °C (JENSSEN; KROGSTAD, 2003). Adam *et al.* (2007) relata que a capacidade de adsorção de fósforo pelo material em estudos em batelada é de 8g de P Kg⁻¹. Heistad *et al.*, (2006) estudou um sistema de tratamento para ser usado em sistemas descentralizados com capacidade de atender 1 família (sistema composto por um biofiltro aeróbico e um “filtro de Filtralite®”). A média de remoção de fósforo no filtro foi de 99,4%, funcionando bem durante 3 anos. No entanto o produto gera efluentes alcalinos, de modo que estes devem ter o pH corrigido para o descarte adequado. Além disso, o uso do material é criticado devido à alta demanda energética a ser utilizada para a sua confecção (KÕIV *et al.*, 2009; MAYES *et al.*, 2009).

1.7. O Coral-Sol

O nome coral-sol refere-se às espécies *Tubastraea coccinea* e *Tubastraea tagusensis*, duas espécies de corais azooxantelados da ordem Scleractinia, família Dendrophylliidae, que produzem um exoesqueleto de carbonato de cálcio, na fase Aragonita. Segundo Cairns (2015), estes corais são espécies invasoras da costa brasileira.

Figura 9 - Coral-Sol *Tubastraea coccinea*



Fonte: J. J. HORNING, 2011.

O coral-sol é uma espécie asiática, muito abundante em águas do oceano Índico e do Pacífico. O primeiro registro da espécie na costa brasileira ocorreu na década de 1980, em plataformas de petróleo e gás na Bacia de Campos, norte do estado do Rio de Janeiro (CASTRO; PIRES, 2001) (figura 10). Na década de 90, a espécie foi reportada nos costões rochosos da Baía da Ilha Grande (DE PAULA; CREED, 2004). Hoje, os registros se estendem aos Estados de São Paulo (MANTELATTO et al., 2011), Espírito Santo, Santa Catarina (SILVA, EDER CARVALHO; BARROS, 2011), Bahia (SAMPAIO; MIRANDA; MAIA-NOGUEIRA, 2012) e Sergipe, ao longo de 2000 km de costa, bem como, pelo menos, 20 plataformas de petróleo, navios e monoboias (SILVA et al., 2014) (figura 11).

A espécie, assim como os humanos, é considerada engenheira de ecossistema, ou seja, criam, modificam e mantêm habitats. Uma vez estabelecido, o coral-sol altera as funções e a estrutura da comunidade, além de serem resistentes a substratos específicos e condições de habitat adversas, que podem contribuir para a invasão de novas áreas (CREED; DE PAULA, 2007).

Figura 10 - Espalhamento do Coral-Sol pela costa brasileira em 1990.



Fonte: O AUTOR, 2015.

Estudos recentes têm demonstrado que o coral-sol tem capacidade de produzir substâncias com propriedades anti-incrustantes e anti-predatórias além de liberar substâncias alelopáticas capazes de provocar a necrose dos tecidos de corais típicos da costa brasileira (LAGES et al., 2010). Estes corais também têm características reprodutivas típicas de espécies oportunistas, como a alta produção de oócitos, idade de reprodução precoce, curto tempo de incubação do embrião e hermafroditismo (CREED; DE PAULA, 2007). Dessa forma, a espécie constitui uma ameaça, pois promove danos na biodiversidade marinha brasileira, inclusive podendo afetar economicamente as regiões invadidas com a redução de algumas espécies economicamente importantes.

Figura 11 - Espalhamento do Coral-Sol pela costa brasileira em 2015



Fonte: O AUTOR, 2015.

Atualmente, ações como retirada manual, inoculação de bactérias e vírus específicos estão sendo utilizadas como uma forma de tentar controlar a infestação, no entanto as medidas ainda são vistas como paliativas e com resultados pouco expressivos. Dessa forma, uma alternativa válida para remoção do coral-sol das águas costeiras brasileiras seria a de atribuir uso ao rejeito do coral-sol extraído, de modo a tornar essa extração atraente, agregando algum valor ao material extraído e atribuindo a este um possível retorno econômico.

Desse modo, o estudo de remoção de ortofosfatos por material proveniente de coral-sol, se torna o primeiro passo para a aplicação do material para um uso ambientalmente nobre. O material é rico em cálcio e pode ter aplicação para o tratamento de efluentes no que diz respeito a remoção de ortofosfatos, dando um fim prático para os resíduos dessa extração que talvez seja em breve tornada obrigatória pelo Ministério Público brasileiro.

1.8. Planejamento Experimental e Otimização de Processos

Visando a obtenção dos melhores resultados no que diz respeito à remoção de ortofosfatos, os estudos de remoção foram realizados sob a ótica da otimização de processos (DoE), utilizando o delineamento central composto rotacional - DCCR, baseado na metodologia de superfície de resposta (MSR) para avaliação dos resultados. Tal metodologia é uma coletânea de técnicas estatísticas e matemáticas muito úteis para: o planejamento de experimentos; a análise dos efeitos das variáveis independentes nas respostas (análises dos efeitos das variáveis isoladamente e os efeitos das interações entre as variáveis nas respostas); o desenvolvimento de modelos de regressão para prever e aperfeiçoar as condições de funcionamento do processo (construção de modelos reais) (MONTGOMERY, 2001; ÖZER *et al.*, 2009; PEZOTI JUNIOR *et al.*, 2014).

Os métodos convencionais mais difundidos e usados (em estudos de adsorção) estudam uma variável por vez, onde é avaliada uma das variáveis estudadas isoladamente em diferentes condições e as demais são fixadas. Posteriormente, o melhor valor encontrado é fixado e as demais variáveis são alteradas até que todas elas sejam consideradas. Este método pode ser usado, no entanto, é bastante ineficiente, pois se existirem interações entre as variáveis, o método pode não encontrar uma solução para o problema experimental por não explorar completamente o espaço de soluções. Além disso, tal metodologia consome muito tempo e exige grande número de experiências para determinação das “respostas ótimas” (ELIBOL, 2002; RODRIGUES; IEMMA, 2009).

As principais vantagens da aplicação da DoE sobre a metodologia tradicional no desenvolvimento de experimentos envolvendo os processos de adsorção são: o número reduzido de ensaios experimentais necessários para avaliar vários fatores e suas interações; redução significativa nos custos para obtenção de um modelo experimental; construção de modelos mais fidedignos a realidade do processo; reduzida variabilidade; possível aumento no rendimento do processo pela ampliação do espaço de soluções (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002; MONTGOMERY, 2001; RODRIGUES; IEMMA, 2009).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo Experimental

2.1.1. Preparo da Vidraria

Toda a vidraria utilizada no experimento foi lavada com HCl, e enxaguada com água deionizada, conforme o predito por AWWA (método APHA-4500-P.C.2b.)

2.1.2. Carvão ativado em pó

O carvão ativado em pó utilizado foi obtido junto a VETEC (Sigma-Aldrich). O produto possui granulometria inferior a 75 µm de diâmetro de partícula.

2.1.3. Preparo do Adsorvente a base de Coral-sol

2.1.3.1. *Procedimento de Lavagem do exoesqueleto de Coral-Sol*

Os corais coletados foram submetidos à desidratação em estufas de secagem a 60 °C, durante o período de 72 horas. O material orgânico desidratado foi coletado e descartado como resíduo orgânico. O material resultante, exoesqueleto de Coral-Sol, foi então lavado em temperatura ambiente para remoção das impurezas restantes.

Posteriormente, o exoesqueleto de Coral-Sol foi submerso em recipientes contendo hipoclorito de sódio 10% (NaClO – 10% m/v), de forma que o material seja esterilizado e que o material orgânico ainda aderido seja oxidado, nessa etapa o exoesqueleto se encontra em tonalidade branca.

Após esse processo, o coral foi novamente lavado em água fria corrente, desta vez, para a remoção do hipoclorito. O material restante foi submerso novamente, dessa vez em água deionizada a quente, para a solubilização das impurezas restantes. A etapa de lavagem teve por último passo a lavagem do material com água deionizada. O processo de lavagem (à quente e a frio, alternadamente) foi repetido por 3 vezes, de forma a garantir a remoção de possíveis resquícios de impurezas solúveis (e.g. sal).

Figura 12 - Exoesqueleto de Coral-Sol após processo de procedimento de lavagem



Fonte: O AUTOR, 2015.

2.1.3.2. Moagem do Exoesqueleto de Coral-Sol

Após o exoesqueleto de Coral-Sol ser lavado, o mesmo foi quebrado com o auxílio de um equipamento furadeira com ponta montada abrasiva de alta dureza (figura 13a). Utilizando a ponta abrasiva, as frações de Coral-Sol obtidas até então (Figura 13b) foram “lixadas” de modo a se obter um pó de granulometria variada. O pó formado foi então submetido a separação granulométrica em uma peneira de 200 mesh (75 μm de abertura) (figura 14a). A fração utilizada para os ensaios de remoção de ortofosfatos foi a que transpassou a peneira, ou seja, granulometria menos do que 75 μm .

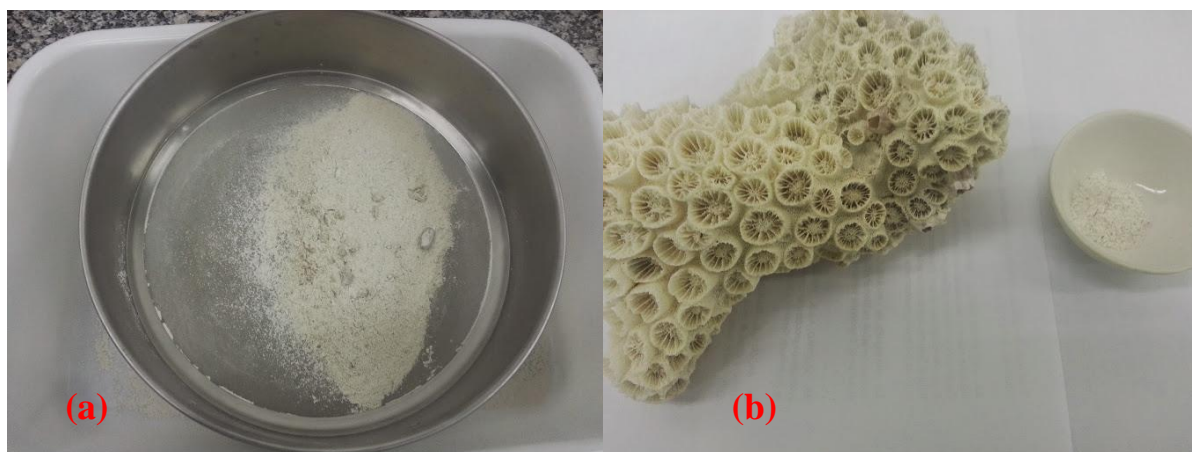
Figura 13 - Frações de Coral-Sol obtidas



(a) Furadeira com ponta montada; (b) Frações de coral-sol obtidas

Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 14 - Pó de Coral-Sol peneirado



(a) Peneiramento do pó de Coral-Sol; (b) coral-sol após lavagem e pó peneirado

Fonte: O AUTOR, 2015.

2.1.3.3. Modificações físicas e químicas no exoesqueleto de Coral-Sol

O pó de exoesqueleto de Coral-Sol obtido foi separado em 3 frações, onde cada fração será submetida a um tratamento diferente para verificação de comportamento tocante a capacidade de remoção.

- Fração bruta de pó de coral-sol (RCS)

Corresponde a primeira fração obtida. Essa fração não foi submetida a modificações físicas e químicas de modo que o pó obtido após peneiramento foi utilizado “bruto” para os experimentos. Desse modo, pretendeu-se verificar o comportamento de remoção de ortofosfatos pelo referido material na fase Aragonita.

- Fração de pó de Coral-Sol modificada fisicamente (CSA)

Corresponde a segunda fração de pó de coral-sol. Essa fração foi submetida a ação de calor, através de forno mufla à 700°C por 2 horas. Desse modo, pretende-se verificar o comportamento de remoção de ortofosfatos pelo referido material na fase Calcita.

- Fração de pó de coral-sol modificada quimicamente (CSQ)

Corresponde a segunda fração de pó de coral-sol. Essa fração foi submetida a ação de calor, através de forno mufla à 900°C por 2 horas. Desse modo, pretende-se modificar quimicamente o através da decomposição do carbonato de cálcio. O novo material teve eficiência testada para remoção de ortofosfatos.

2.1.4. Preparo da solução padrão de ortofosfatos

A solução padrão de fósforo foi preparada dissolvendo o padrão primário Fosfato monobásico de Potássio em água Milli-Q. A solução de estoque foi preparada com 100 ppm de P e diluída apropriadamente de acordo com o predito pelo desenho experimental obtido pelo delineamento central composto rotacional (DCCR). A solução estoque foi armazenada em frasco âmbar à temperatura ambiente. Todas as soluções preparadas foram analisadas quanto à concentração de fósforo para assegurar que a concentração experimental desejada.

2.2. Caracterização do Material

2.2.1. Análises de Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

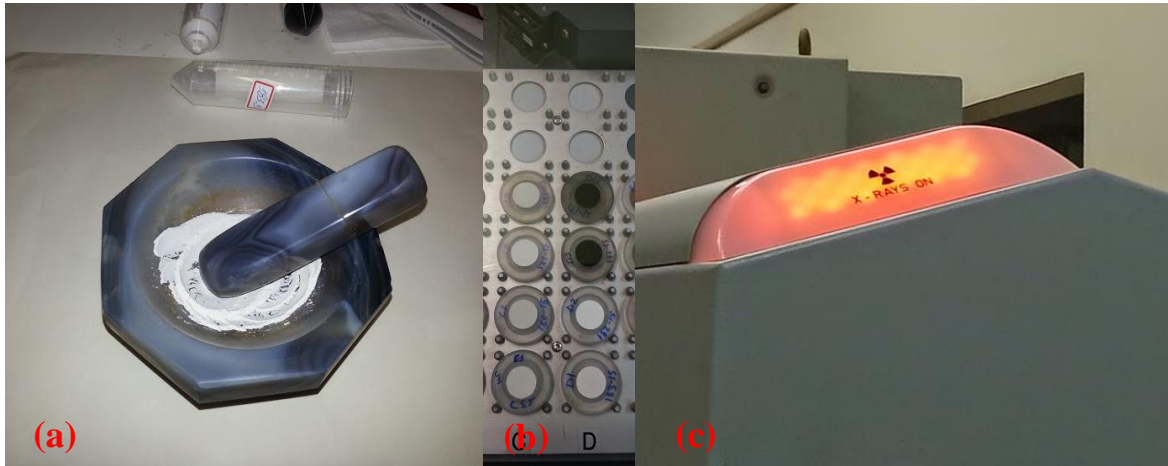
Para avaliação dos grupos funcionais presentes nas amostras, antes e depois do processo de remoção de ortofosfatos, foi realizada a caracterização das amostras através da interpretação dos espectros obtidos por Infravermelho, utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas em KBr de 2 mg de amostra. As bandas obtidas foram comparadas a tabelas existentes na literatura para determinação dos grupos funcionais.

2.2.2. Análise por Difratoimetria de Raio-X (DRX)

Para avaliação da composição química e da estrutura cristalina das amostras, antes e após o processo de remoção de ortofosfatos, foi realizada a caracterização das amostras através da interpretação dos espectros de difração de raio-X, utilizando um difratômetro de raio-X Bruker D4 Endeavor, do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Os espectros foram obtidos através de uma faixa 2θ que variou de 4° a 80°. Os espectros obtidos foram comparados aos

espectros existentes no banco de dados do equipamento, de modo a caracterizar a composição, estrutura cristalina e fase predominante do material. As amostras foram preparadas com o auxílio de um gral de ágata e um pistilo.

Figura 15 - Preparo das amostras para Análise por Difração de Raios-X (CETEM)



(a) Desagregação do material utilizando pó gral de ágata e pistilo; (b) amostras preparadas em fila de espera para análise pelo equipamento; (c) equipamento em funcionamento;
Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 16 - Difrator de Raio-X Bruker D4 Endeavor em funcionamento (CETEM)



Fonte: O AUTOR, 2015.

2.2.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliação dos aspectos morfológicos e estruturais do material, antes e após o processo de remoção de ortofosfatos, foram retiradas micrografias com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 FEG. O preparo amostral se deu através da metalização da amostra com película de ouro.

Figura 17 - Microscópio eletrônico de Varredura FEI Quanta 400 FEG (CETEM)



Fonte: O AUTOR, 2015.

2.3. Planejamento Experimental (Otimização utilizando efluentes sintéticos)

As variáveis independentes que afetam de modo mais relevante o processo de remoção de fósforo pelo carvão ativado e pelos materiais provenientes do exoesqueleto do coral-sol (RCS, CSA, CSQ) foram selecionadas para aplicação no DCCR: pH, razão entre adsorvato e adsorvente e temperatura. As variáveis e faixas escolhidas (Tabela 2) para os referidos parâmetros se baseiam nas faixas observadas na literatura em se tratando de efluentes domésticos.

Tabela 2 - Valores codificados e reais para as variáveis do planejamento experimental

Variável	Nível				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	5,32	6,0	7,0	8,0	8,68
Razão Adsorbato/Adsorvente (mg _{adsorbato} /g _{adsorvente})	0,4	1,25	2,5	3,75	4,6
Temperatura (°C)	23,6	27	32	37	40,4

Fonte: O AUTOR, 2015.

Os experimentos foram conduzidos em batelada conforme nas condições previstas pela matriz de planejamento do DCCR (Tabela 4). Os estudos em batelada foram conduzidos em agitador orbital (Q 816M20 - 150 rpm/min) utilizando frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água grau Milli-Q com concentração de Fósforo dissolvida adequada, respeitando a razão adsorbato/adsorvente (Tabela 3). A massa de adsorvente foi fixada em 0,4g.

Tabela 3 - Relação entre a razão adsorbato/adsorvente e concentração de fósforo em solução, usada nos experimentos.

Variável	Nível				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Razão Adsorbato/Adsorvente (mg _{adsorbato} /g _{adsorvente})	0,4	1,25	2,5	3,75	4,6
Concentração de fósforo (ppm)	1,6	5	10	15	18,4

Fonte: O AUTOR, 2015.

O planejamento totalizou 18 experimentos incluindo as 4 réplicas no ponto central. Este tipo de planejamento permite a obtenção de modelos matemáticos com parâmetros lineares e quadráticos (múltipla regressão) das variáveis estudadas. São calculados os efeitos principais e de interação das variáveis independentes, os seus respectivos coeficientes para o modelo matemático (equação 12), bem como a análise de variância - ANOVA para determinar a validade do modelo. Após validação por ANOVA, o modelo pode ser avaliado através da construção da superfície de resposta.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (12)$$

Onde, β_0 é uma constante; β_1 é o coeficiente do termo linear; β_{ij} é o coeficiente do termo quadrático; β_{ij} é o termo correspondente ao produto entre os coeficientes das variáveis.

Tabela 4 - Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para 3 variáveis independentes, com 4 réplicas no ponto central.

Ensaio	pH	Razão Adv/Ads	Temperatura
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

Fonte: O AUTOR, 2015.

2.4. Análise de Fósforo Total

A determinação de fósforo total em água seguiu o método do Ácido Ascórbico, conforme predito por AWWA (método APHA-4500-P E). Para a análise espectrofotométrica, um espectrofotômetro HACH DR2800 Dr. Lange foi usado, sendo o valor mínimo de detecção $10 \mu\text{g P L}^{-1}$ e precisão de $228 \mu\text{g P L}^{-1}$ para procedimentos analíticos. A concentração de fósforo removido foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração final da solução após o processo de batelada. Conforme equação 13:

$$[P_{\text{removido}}] = [P_{\text{inicial}}] - [P_{\text{final}}] \quad (13)$$

A quantidade de fósforo removida com relação à massa de material adsorvente foi determinada de acordo com a Equação 14:

$$\frac{P_{removido}(mg)}{Ads_{mass}(Kg)} = \frac{[P_{removido}] \cdot V_{solução}}{ads_{massa}} \quad (14)$$

2.5. Ajuste de pH

Para o ajuste do pH das soluções de fósforo foram utilizadas as soluções 0,1 N de hidróxido de sódio e 0,1 N de ácido clorídrico. O ajuste foi feito utilizando multiparâmetro Órion 5 Star (Método potenciométrico – APHA 4500 H+B).

2.6. Cinética de Remoção de Fósforo

Após obtenção do modelo otimizado para a remoção de ortofosfatos procedeu-se ensaios para avaliação Cinética de remoção de fósforo. Dessa forma, o ensaio onde é encontrado o maior valor de fósforo removido é repetido. A repetição ocorreu em Erlenmeyer de 250 mL contendo 200 mL de solução de ortofosfato inerente ao predito pela matriz experimental. Após início da batelada, são removidas alíquotas de 2 mL da solução de ortofosfato, procedendo-se com a análise de fósforo para determinação das concentrações no tempo requerido. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 2 minutos e 30 segundos, até completar 30 minutos de batelada.

Desse modo, obteve-se as condições necessárias para adequação dos resultados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e difusão intraparticular (item 1.5.2. da revisão bibliográfica).

2.7. Equilíbrio de Remoção de Fósforo

Após obtenção do modelo otimizado e do tempo necessário para o equilíbrio de remoção de ortofosfatos procedeu-se ensaios para avaliação do Equilíbrio de remoção de fósforo. De tal modo, fixam-se todas as variáveis do modelo otimizado obtido, exceto pela concentração de fósforo. Assim, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL de soluções de ortofosfato com concentrações variando entre 5 a 100 ppm, colocando as respectivas soluções em contato

com 400 mg de material usado como adsorvente. Após o período de equilíbrio, a concentração de fósforo foi analisada.

Desse modo, obteve-se uma isoterma de remoção, com linearização matemática para adequação aos modelos de Langmuir e Freudlich (item 1.5.1. da revisão bibliográfica).

2.8. Termodinâmica de Remoção de Fósforo

A influência da temperatura no processo de adsorção foi avaliada em cinco condições de temperatura (25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C) a partir do ensaio onde foi encontrado a maior remoção de ortofosfato. A repetição ocorreu em Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de ortofosfato inerente ao predito pela matriz experimental. Após o período de equilíbrio, a concentração de fósforo foi analisada e a partir dos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos e investigada a natureza do processo. Para isso foram calculadas a energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) de remoção de fósforo (item 1.5.3. da revisão bibliográfica).

2.9. Estudo de Remoção de fósforo com efluente real

A partir do conhecimento dos processos envolvidos na remoção de fósforo em um sistema ideal (efluente sintético de fósforo) foi analisado o desempenho dos materiais na remoção de fósforo para efluente real. Para isso foi coletado em 10/02/2015, 1500 mL de esgoto tratado da estação de esgoto Toque-Toque, situada na cidade de Niterói, Estado do Rio de Janeiro. Antes da execução do ensaio, foi retirada uma alíquota para determinação da concentração de fósforo no referido efluente. Os estudos em batelada foram conduzidos em agitador orbital (Q 816M20 - 150 rpm/min) utilizando frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de efluente real, em triplicata, com massa de adsorvente adicionada em função da concentração de fósforo presente na solução, de tal modo, tornando a razão Adsorvato/adsorvente próxima a das condições otimizadas preditas pelo modelo teórico obtido. Por motivos práticos, a temperatura e o pH do efluente real não foram alterados.

De tal forma, comparou-se os resultados obtidos no experimento com o que era previsto pelo modelo teórico obtido nos itens anteriores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item estão apresentados os resultados obtidos do estudo da remoção de ortofosfatos em água, a partir do adsorvente Carvão Ativado e das 3 frações obtidas dos pós de coral-sol (fração bruta, fração modificada fisicamente e fração modificada quimicamente).

De modo a apresentar os resultados de forma o mais detalhada possível, os mesmos foram divididos em 2 partes: a primeira parte é referente aos ensaios com carvão ativado comercial utilizado como adsorvente; a segunda parte, referente aos ensaios com materiais provenientes do exoesqueleto de Coral-Sol. Dessa forma, pretende-se ressaltar as nuances encontradas para cada material no que diz respeito à remoção de ortofosfatos nos mais variados aspectos (estudos de equilíbrio, termodinâmica e cinética). Ao final do estudo, é apresentado um quadro comparativo de remoção de ortofosfatos com alguns dos materiais apresentados na revisão bibliográfica de modo a se obter informações sobre a aplicabilidade comparativa dos materiais utilizados no presente estudo para a remoção de ortofosfatos.

Ao final, foi analisada a remoção de ortofosfatos para um efluente de estação de tratamento real que opera no Estado do Rio de Janeiro.

3.1. Remoção de Fósforo com Carvão Ativado

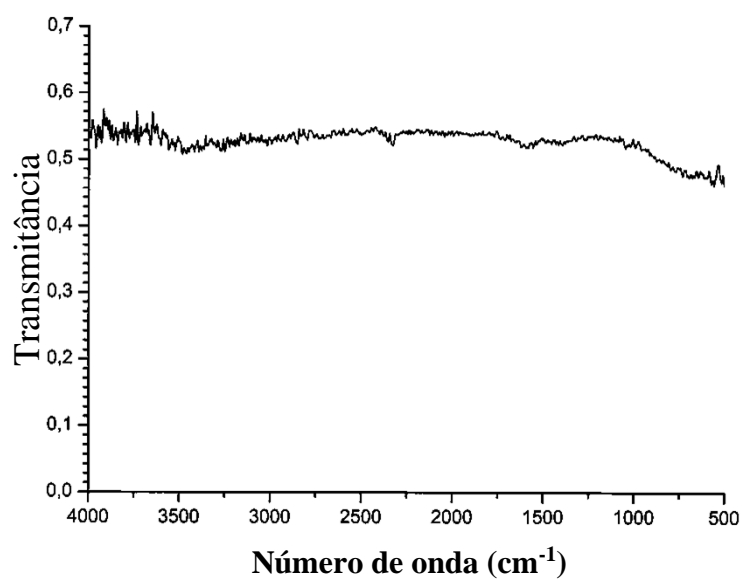
3.1.1. Caracterização do Adsorvente antes do processo de remoção de P

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura do referido material, uma amostra de carvão ativado em pó (CAC) foi submetida à análise por infravermelho. O espectro de absorção no Infravermelho do carvão ativado comercial é mostrado na figura 18.

O espectro obtido é compatível com os estiramentos das ligações C-C, verificada pela presença de inúmeros picos de baixa intensidade. A ausência de outras bandas sugere que o Adsorvente possui elevado grau de pureza, composto somente por ligações C-C.

A análise do espectro sugere que o Adsorvente é formado exclusivamente por ligações entre átomos de carbono, conforme o esperado para o material.

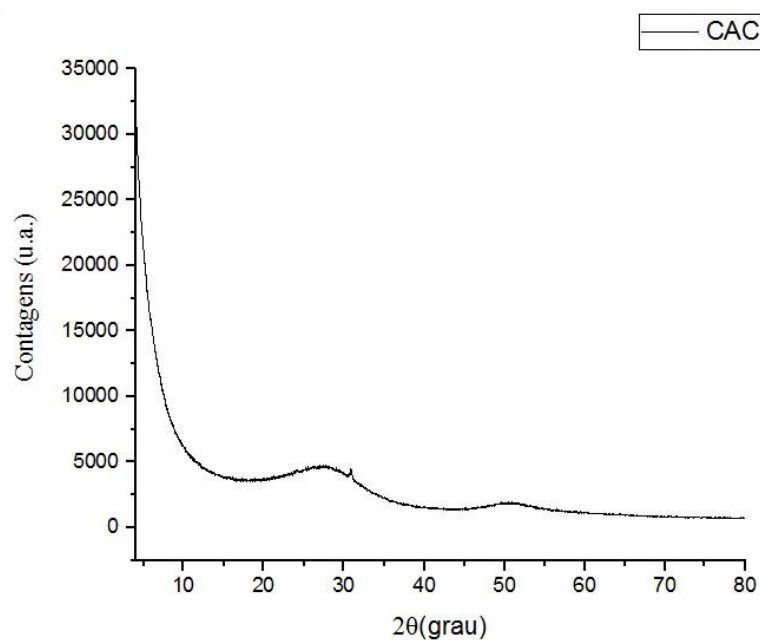
Figura 18 - Espectro na Região do Infravermelho do Carvão Ativado Comercial (CAC)



Fonte: O AUTOR, 2015.

Com o objetivo de compreender a estrutura cristalográfica do referido material (a forma pela qual os átomos se unem para formar o cristal), o material foi submetido à análise por técnica de difração de Raios-X. O difratograma do adsorvente CAC é mostrado na figura 19:

Figura 19 - Espectro de Raios-X do Carvão Ativado Comercial



Fonte: O AUTOR, 2015.

A ausência de picos relevantes sugere a ausência de estrutura cristalina definida. Segundo o banco de dados do difratômetro utilizado (difratômetro de raio-X Bruker D4 Endeavor), o material possui estrutura amorfa, o que é esperado para o referido material.

3.1.2. Resultados de Remoção de P

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos no planejamento do DCCR com a resposta (remoção de P) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada estudadas. Os valores destacados em negrito, ilustrados nas tabelas, representam os maiores e menores resultados obtidos para os sistemas experimentais.

Tabela 5 - Remoção de Fósforo para cada ensaio previsto pelo DCCR para o material CAC

Ensaio	Variáveis independentes			P removido (real)		
	pH	Razão Adb/ ads	Temp	q (mg)	(%)	CAC mgP Kg ⁻¹
1	-1	-1	-1	0,17	34,94	435,0
2	1	-1	-1	0,17	33,07	412,5
3	-1	1	-1	0,55	36,42	1367,5
4	1	1	-1	0,53	35,22	1322,5
5	-1	-1	1	0,15	29,20	365,0
6	1	-1	1	0,14	28,54	357,5
7	-1	1	1	0,52	34,51	1295,0
8	1	1	1	0,44	29,36	1102,5
9	-1,68	0	0	0,37	37,47	935,0
10	1,68	0	0	0,36	36,10	902,5
11	0	-1,68	0	0,05	33,13	132,5
12	0	1,68	0	0,72	39,05	1797,5
13	0	0	-1,68	0,39	39,00	975,0
14	0	0	1,68	0,32	32,13	802,5
15	0	0	0	0,37	36,74	917,5
16	0	0	0	0,37	36,90	922,5
17	0	0	0	0,37	36,86	922,5
18	0	0	0	0,37	36,70	917,5

Fonte: O AUTOR, 2015.

Conforme os valores apresentados na Tabela 5, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção Fósforo variou de 132,5 à 1797,5 mgP Kg⁻¹ de adsorvente. O melhor resultado de remoção de fósforo foi obtido no ensaio 12: pH igual a 7,0; razão adsorbato/adsorvente em 4,6 (ou 18,4 ppm de P em solução); e 32°C de temperatura. Com base nos resultados experimentais, o modelo que explica o processo de remoção de Fósforo, em função das variáveis escolhidas, pode ser construído.

Na Tabela 6, são apresentados os efeitos para cada variável estudada, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 95% para o processo de remoção de fósforo estão apresentados em negrito e itálico.

Tabela 6 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de Fósforo pelo material CAC, no intervalo de confiança de 95%.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	t(8)	p-valor	Coef. de Regressão	Erro Coef. Regressão
<i>Intercepto</i>	924,62	36,43	25,38	0,00	924,62	36,43
(1) pH (L)	-47,21	39,51	-1,20	0,27	-23,61	19,75
pH (Q)	-41,00	41,09	-1,00	0,35	-20,50	20,55
<i>(2)Razão adsorbato/adsorvente (L)</i>	925,58	39,51	23,43	0,00	462,79	19,75
Razão adsorbato/adsorvente (Q)	-8,23	41,09	-0,20	0,85	-4,11	20,55
<i>(3)Temperatura (L)</i>	-103,67	39,51	-2,62	0,03	-51,84	19,75
Temperatura (Q)	-62,26	41,09	-1,52	0,17	-31,13	20,55
1L2L	-51,88	51,59	-1,01	0,34	-25,94	25,80
1L3L	-33,13	51,59	-0,64	0,54	-16,56	25,80
2L3L	-41,87	51,59	-0,81	0,44	-20,94	25,80

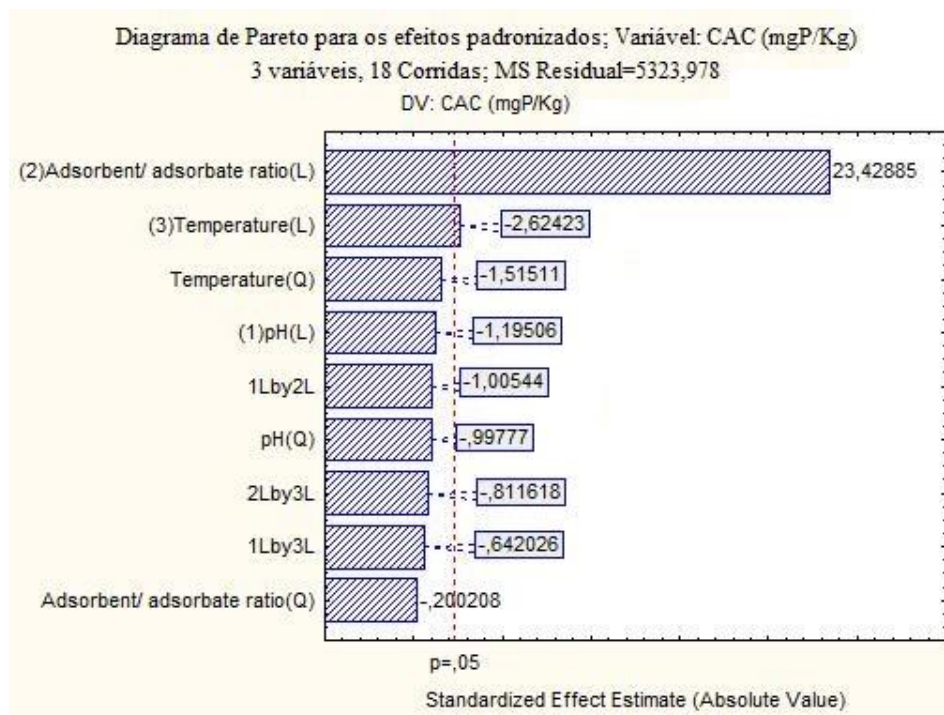
Fonte: O AUTOR, 2015.

A Tabela 6 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, somente os termos lineares da Razão Adsorbato/Adsorvente e da Temperatura foram significativos. Isto pode ser comprovado pelo Diagrama de Pareto (figura 20), que apresenta os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa figura representa o valor t crítico para o nível de 95% de significância.

Ao analisar o diagrama de Pareto (figura 20), pode-se observar que os termos lineares da Razão Adsorbato/Adsorvente e da Temperatura foram significativos. O valor positivo t

obtido para o termo Razão Adsorvato/Adsorvente, indica que o aumento na razão adsorvente/adsorvato reflete em um aumento na remoção de fósforo. Esse fato corrobora com a afirmativa de Dabrowski (2001), de que em processos sortivos, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato presente em solução. O valor negativo de t obtido para o termo Temperatura indica que uma diminuição na temperatura reflete em um aumento na remoção de fósforo. Sendo esse resultado esperado, já que processos de adsorção são exotérmicos.

Figura 20 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de P pelo adsorvente CAC, com 95% de confiança



Fonte: O AUTOR, 2015.

Nenhum dos termos da variável pH apresenta significância estatística na faixa estudada pelo DCCR, tal fato pode ser explicado pelas características de superfície do carvão ativado. Estudos demonstram que para Carvão ativado proveniente de casca de coco, a superfície do carvão tem predominância de cargas negativas para pHs acima de 4-5 (PERILLI *et al.*, 2014; MENEDEZ *et al.*, 1995; VALENCIA, 2007; CRISPIN 2009). De tal forma, na faixa de pH estudado, a superfície do adsorvente se encontra com carga inalterada, culminando para o fato das mudanças de pH não serem relevantes. A remoção de fósforo, então, se deve a outros fatores envolvidos na interação entre adsorvente e adsorvato.

O modelo matemático, obtido através da regressão dos dados experimentais, está apresentado na Equação 15, no qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

$$\text{Remoção de P} \left(\frac{\text{mg P}}{\text{Kg CAC}} \right) = 924,62 + 462,79 (\text{Razão Adv/ads}) - 51,84 (\text{Temp}) \quad (15)$$

As variáveis da Equação 15 devem ser usadas na forma codificada (Tabela 3) para se encontrar o valor de remoção de P predito pelo modelo.

Para verificar se o modelo proposto para a remoção de P apresenta relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância. O resultado é demonstrado através da Tabela de ANOVA (Tabela 7), num intervalo de confiança de 95%.

Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ($p \leq 0,05$) para CAC.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	F tabelado
Razão Adsorvato/ Adsorvente	2922391	1	2922391	350686,9	4,54
Temperatura	36664	1	36664	4399,7	4,54
Falta de Ajuste	76376	12	6365	763,8	8,74
Erro Puro	25	3	8		
Total	3035456,00	17			R²=97,48%

Fonte: O AUTOR, 2015.

O modelo de regressão gerado foi significativo ($p < 0,05$) porque o $F_{\text{calculado}}$ das variáveis obtidas no modelo Razão Adsorvato/Adsorvente e Temperatura ($1;15;0,05$) = 350686,9 e 4399,7, respectivamente, foram maiores que o F_{tabelado} ($1;15;0,05$) = 3,39.

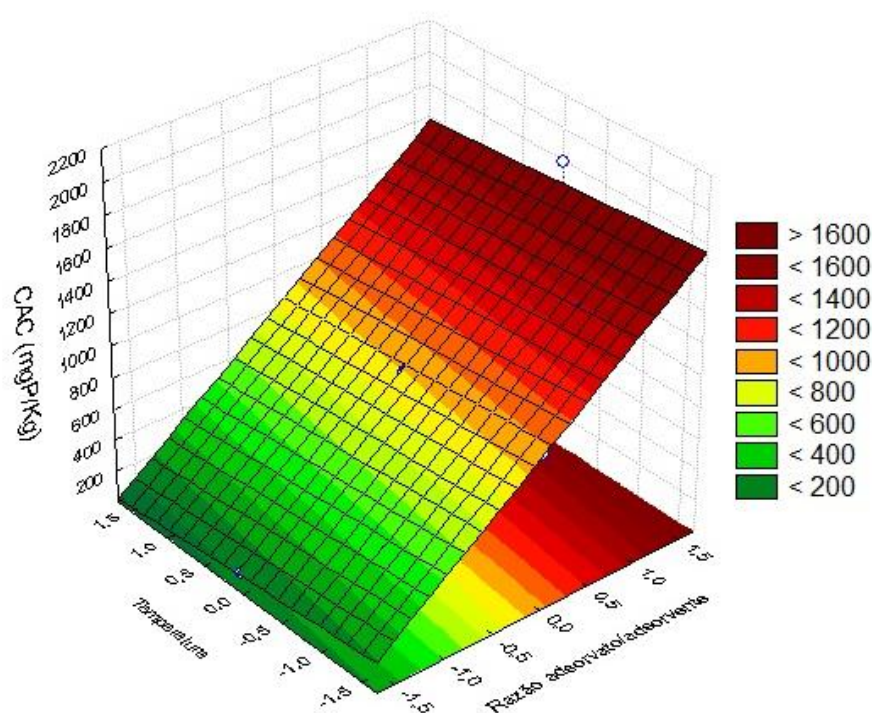
Porém, a falta de ajuste também foi significativa com $F_{\text{calculado}}$ ($12;3;0,95$) = 763,8, maior que F_{tabelado} ($12;3;0,95$) = 8,74. Embora, nesse caso, o ideal seja um valor de $F_{\text{calculado}}$ menor que o F_{tabelado} , ou seja, não significativo, a significância da falta de ajuste para os resíduos pode ser explicada pelo baixo valor de erro puro encontrado. De acordo com Waszczynsky e Nelsen (1996), quando as médias nos pontos centrais são muito próximas, tornando o erro experimental baixo, os testes de significância para a falta de ajuste devem ser considerados irrelevantes.

Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de fósforo para o adsorvente CAC, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo ($R^2=97,48\%$), indicando que o modelo explica

97,48% da variação dos dados observados. De acordo com Khuri e Cornell (1996), o coeficiente de determinação (R^2) reflete a proporção da variação total da resposta que é explicada pelo modelo. Desse modo, quanto maior o R^2 , isto é, quanto mais próximo de 100%, menor será o erro e melhor o modelo.

Dessa forma, obtêm-se os requisitos necessários para contemplar o modelo obtido, de maneira visual, através da análise pela metodologia de superfície de resposta.

Figura 21 - Superfície de Resposta para remoção de Fósforo pelo modelo predito para o Adsorvente CAC



Fonte: O AUTOR, 2015.

Analisando o modelo de forma visual, pode-se chegar as mesmas conclusões obtidas na análise do diagrama de pareto: (1) o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de fósforo; (2) a diminuição na temperatura contribui de maneira pequena mas relevante para o aumento da remoção de fósforo; (3) o pH não apresenta relevância na remoção de fósforo já que sua carga eletrostática superficial se mantém inalterada nas faixas experimentais estudadas.

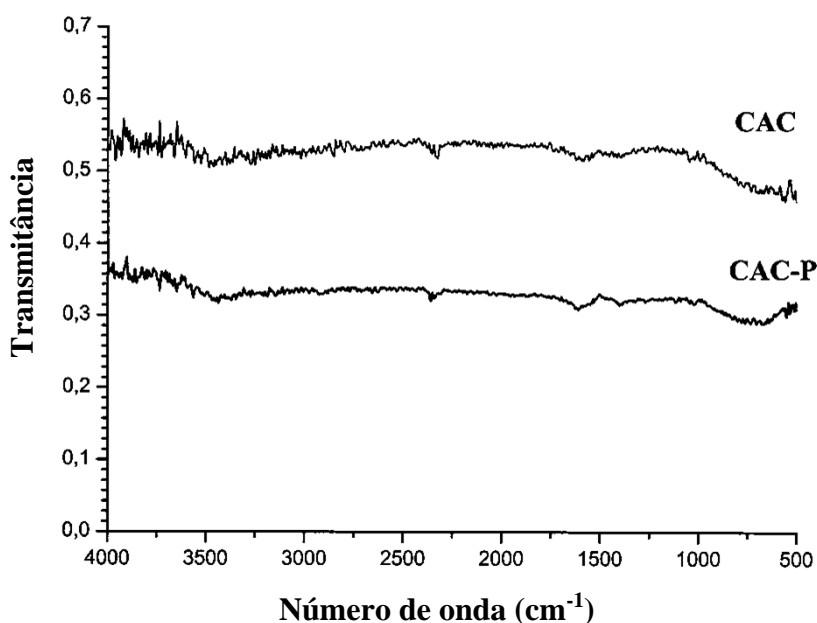
A remoção em termos percentuais, dada pela Tabela 5, vai de encontro às remoções obtidas em outros estudos para remoção de fósforo pelo mesmo adsorvente que encontram

resultados na faixa de 20 à 40% de remoção para carvão ativado comercial pulverizado (MA et al., 2009; CHOI et al., 2011; FOLETTTO et al., 2013; XIE et al.; 2013).

3.1.3. Caracterização do Adsorvente após o processo de remoção de P

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura do referido material após o processo de adsorção, uma amostra de carvão ativado em pó com fósforo adsorvido (CAC-P) foi submetida à análise por infravermelho. O espectro de absorção para os materiais CAC e CAC-P são mostrados na figura 22.

Figura 22 - Comparação entre Espectros na Região do Infravermelho do Carvão Ativado Comercial, antes e após processo de remoção de fósforo.

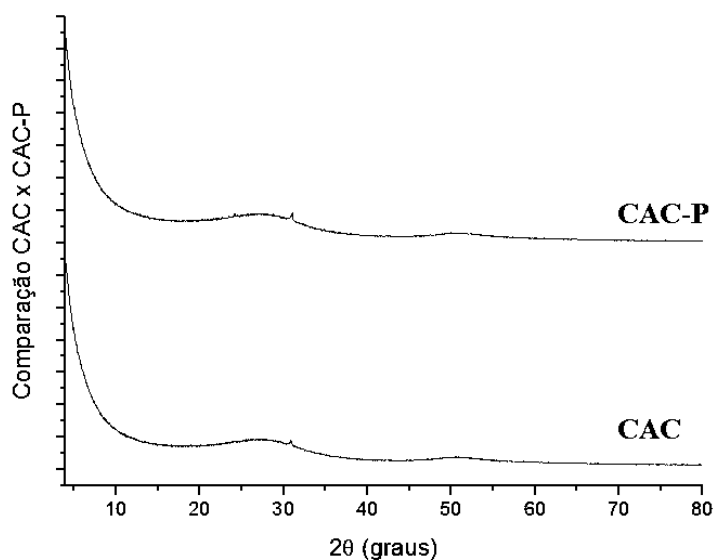


Fonte: O AUTOR, 2015.

O espectro obtido é inconclusivo no que diz respeito à observação dos grupamentos HPO_4^{2-} presentes na amostra após a remoção de fósforo. As bandas de deformação angular e estiramento para as ligações PO_4^{3-} são encontradas na faixa de $560\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, e estiramento da ligação H-O no grupamento HPO_4^{2-} em 875 cm^{-1} . Ainda que se observe uma pequena deformação entre 1000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , as informações demonstradas são insuficientes para uma análise química adequada, ainda que a remoção de Fósforo seja confirmada pela análise da concentração de fosfato antes e após o processo.

Pode-se observar pela figura 23, que não existe alteração na estrutura microcristalina amorfa do carvão ativado original. Dessa forma, observa-se a inexistência de alterações químicas no material antes e após o processo de remoção de fósforo, podendo-se concluir que a remoção de ortofosfato se dá unicamente através de processos sortivos.

Figura 23 - Espectro comparativo de Raios-X do Carvão Ativado Comercial, antes e após a remoção de fósforo



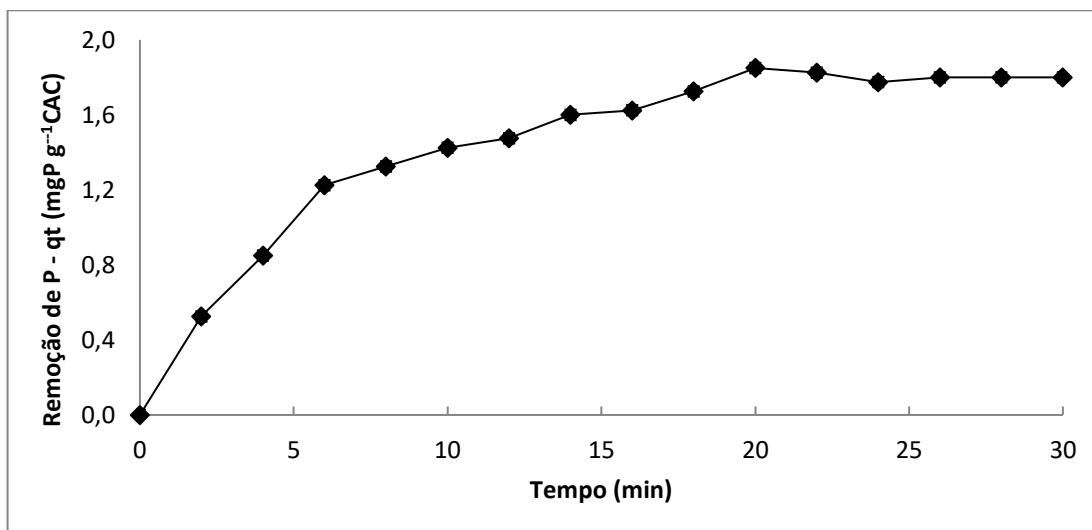
Fonte: O AUTOR, 2015.

3.1.4. Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado nas mesmas condições em que foi encontrado o melhor valor de remoção de ortofosfato pelo adsorvente, predito pelo delineamento experimental. Dessa forma o estudo cinético foi realizado sob as seguintes condições: pH igual a 7,0; razão adsorbato/adsorvente em 4,6 (ou 18,4 ppm de P em solução); e 32°C de temperatura; em 200 mL de solução. Os resultados obtidos foram analisados e descritos com base nos modelos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura.

A figura 24 apresenta o resultado para o teste cinético inicial, que visa analisar a influência do tempo de contato para a remoção de fósforo.

Figura 24 - Remoção de fósforo ao longo do tempo pelo adsorvente CAC



Fonte: O AUTOR, 2015.

De acordo com a figura 24, na faixa de tempo estudada, a remoção máxima ocorre a partir dos 20 minutos. A adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, de modo que é mais lenta, próximo ao final dessa etapa do equilíbrio. Este comportamento ocorre devido a uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, no início do processo. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas dos ortofosfatos já adsorvidos.

No entanto, deve-se reconhecer que essa é apenas uma das etapas no processo de adsorção por carvão ativado, onde é levada em conta somente a adsorção química e a adsorção física. Na maioria dos estudos para compostos com cargas aniônicas para esse material, o processo de adsorção chega ao equilíbrio no período de 2 a 5 horas de ensaio, sobretudo pela difusão intraparticular dos contaminantes (LIU, JIANYONG *et al.*, 2011; PAN *et al.*, 2011; PEZOTI JUNIOR *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2014).

Com o intuito de descobrir que tipos de interação ocorrem ao longo do tempo no que diz respeito a remoção de fósforo, os resultados foram submetidos à adequação para três modelos cinéticos: o pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular. Os resultados estão expressos na tabela 8, com os respectivos coeficientes de correlação e as respectivas constantes das taxas de adsorção encontradas no processo:

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos

Modelo	R²	k₁ (min⁻¹)	k₂ (g CAC mgP⁻¹ min⁻¹)	k_{ip} (g CAC mgP⁻¹ min^{-1/2})
Pseudo-primeira ordem	0,9738	0,15844	-	-
Pseudo-segunda ordem	0,9925	-	0,2075	-
Difusão intraparticular	0,8809	-	-	0,2948

Fonte: O AUTOR, 2015.

Pelos resultados apresentados na Tabela 8 pode-se observar que o modelo cinético pseudo-segunda ordem conseguiu representar de maneira mais apropriada o comportamento da cinética de remoção, pois apresentou um valor do coeficiente de correlação de 0,9925. No entanto, não se pode descartar o modelo de pseudo-primeira ordem, que possui valor de coeficiente de correlação bastante acentuado (0,9738).

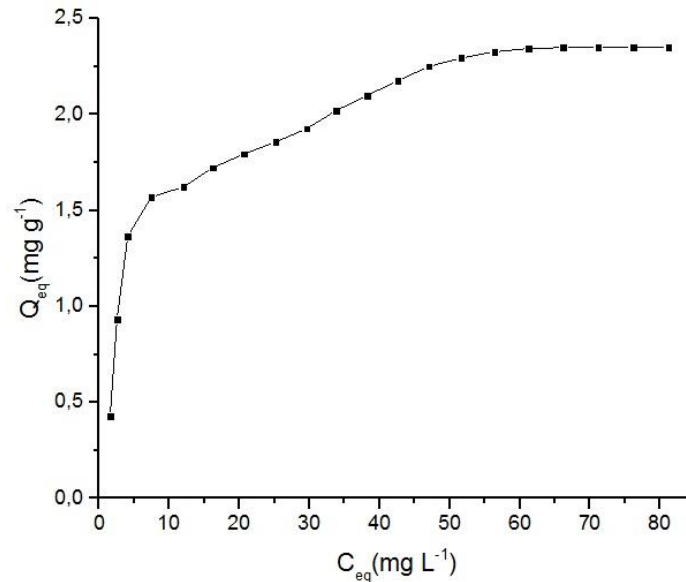
Com os dados obtidos até o presente momento, pode-se descartar a relevância da difusão intraparticular no processo de adsorção de fósforo pelo material CAC (na faixa estudada). No entanto, devido aos altos valores de correlação encontrados, não se pode concluir se a natureza do processo é química ou física. Sendo assim, os elementos necessários para tal conclusão devem ser obtidos através dos estudos de equilíbrio do processo.

3.1.5. Equilíbrio de Remoção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de íons adsorvidos por massa de adsorvente relacionada à concentração da solução em equilíbrio dinâmico ((WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011), sendo estas informações importantes para a interpretação dos dados obtidos no processo de adsorção fornecendo informações sobre a natureza do processo de adsorção.

O estudo do processo de adsorção dos íons com relação ao equilíbrio se deu a partir de soluções que tinham concentração inicial que variavam de 5 a 100 ppm; o tempo de contato foi de 20 minutos (obtido no estudo do item anterior); 32°C de temperatura; em 50 mL de solução. A figura 25 ilustra a isoterma inerente a relação entre os íons ortofosfatos adsorvidos e a concentração desses em solução.

Figura 25 - Isoterma de equilíbrio de adsorção para remoção de P, para o adsorvente CAC

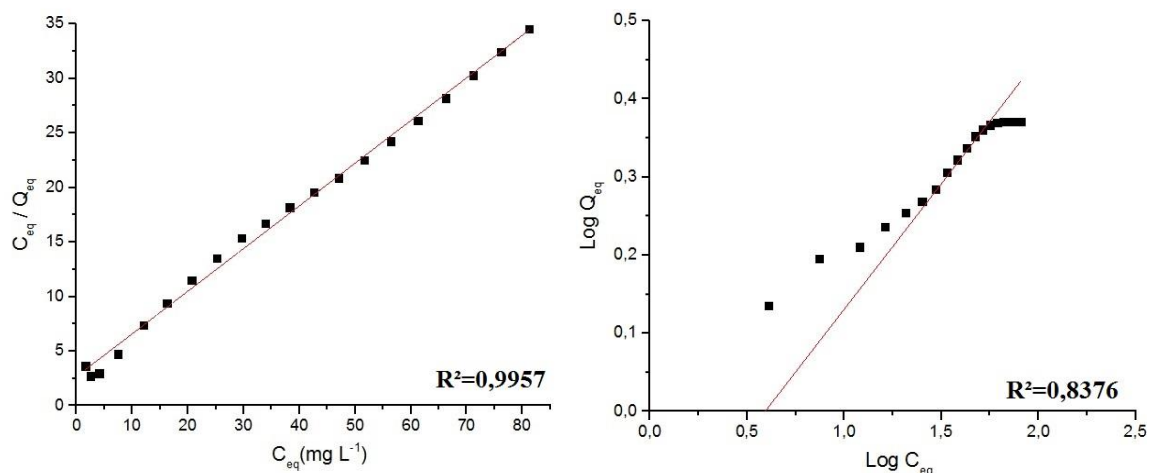


Fonte: O AUTOR, 2015.

A isoterma em questão apresenta comportamento típico das isotermas de Langmuir, que possuem curvatura inicial voltada para baixo, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Observa-se a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos a partir $Q_{eq} = 1,5 \text{ mg g}^{-1}$, pela diminuição do coeficiente angular da curva, e a partir de $Q_{eq} = 2,25 \text{ mg g}^{-1}$ onde a curva é praticamente paralela ao eixo das abscissas, indicando a ocorrência de saturação da superfície (Giles, 1960).

A isoterma de equilíbrio obtida foi ajustada segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, de modo a se obter informações mais detalhadas a respeito do processo de adsorção. A figura 26 representa a linearização pelos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).

Figura 26 - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b)



Fonte: O AUTOR, 2015.

Os parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção para o adsorvente CAC na remoção de fósforo estão ilustrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção

Modelo	R^2	Q	K_L	K_F	N_F
Langmuir	0,9957	2,557	0,1457	-	-
Freundlich	0,8376	-	-	0,8269	3,114

Fonte: O AUTOR, 2015.

Analisando os resultados apresentados pela Tabela 9, observa-se que para a adsorção de ortofosfatos pelo CAC foi melhor descrita pelo modelo de isoterma de Langmuir, o que pode ser verificado pelo maior valor do coeficiente de correlação linear encontrado, se comparado ao proposto pelo modelo de Freundlich.

Isso indica que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente CAC, de forma que ocorre a formação de uma monocamada de ortofosfato sobre a superfície do material CAC, sugerindo um processo predominantemente físico. Tal fato é corroborado pela baixa correlação encontrada para a isoterma de Freundlich, indicando que o processo sortivo é predominantemente físico, embora um processo de adsorção química que ocorra concomitantemente não possa ser descartado.

3.1.6. Termodinâmica de Remoção de P

De modo a compreender melhor o efeito da temperatura no processo de adsorção dos ortofosfatos pelo material CAC e analisar a natureza que rege este processo, foram analisados alguns parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de adsorção. A influência da temperatura no processo de adsorção foi avaliada em cinco condições de temperatura (25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C) a partir do ensaio onde foi encontrado a maior remoção de ortofosfato.

Para efeitos de adequação dimensional, o valor de K_L foi convertido para $L \text{ mol}^{-1}$, sendo possível efetuar o cálculo da entropia de adsorção, entalpia de adsorção e energia livre de Gibbs referentes ao processo de adsorção, através da equação de Van't Hoff (equação 10), a partir do gráfico $\ln(k_{eq})$ em função do inverso da temperatura (figura 27).

Os resultados obtidos para o referido processo estão dispostos na tabela 10:

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de P no material CAC

Temp. (°C)	Temp. (K)	Q_{eq} (mg g ⁻¹)	K_{eq} (L mol ⁻¹)	$\ln K$	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)
25	298	1,775	5553,30	8,622			-309,48
30	303	1,723	4792,70	8,475			-308,99
35	308	1,681	4242,81	8,353	-0,0984	-338,814	-308,50
40	313	1,630	3615,68	8,193			-308,00
45	318	1,578	3038,18	8,019			-307,51

Fonte: O AUTOR, 2015.

De acordo com os valores de Q_{eq} observados na Tabela 10, pode-se observar a ocorrência da diminuição gradual na quantidade em massa de fósforo adsorvido por grama de adsorvente. Esse fato evidencia a influência negativa da temperatura no processo de adsorção, conforme previsto pelo modelo experimental obtido através do DCCR.

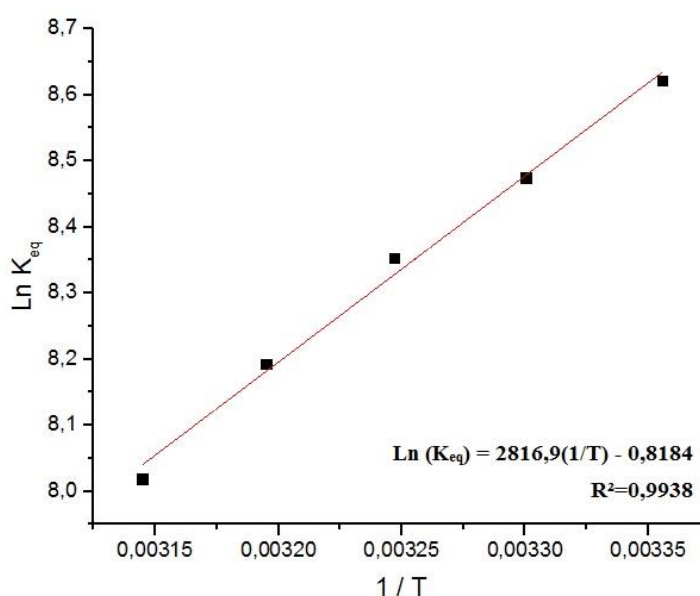
O valor negativo da variação de entropia (ΔS) obtido para o processo revela um aumento no grau de organização do sistema, ou seja, as moléculas de fósforo estão mais organizadas pelo fato delas estarem ligadas aos sítios de adsorção do material CAC. Tal fato é esperado teoricamente para processos sortivos (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; KALAVATHY *et al.*, 2009; KEMBALL, 1950; KUMAR, 2013; MANTELL, 1951; WANG; CHEN; GUO, 2015).

Para compensar o aumento do grau de organização do sistema, e que o processo de adsorção seja coerente, o sistema deve liberar energia. Tal fato é confirmado ao analisarmos a

tabela 10, onde o valor da variação de entalpia é negativo, ou seja, o processo sortivo é exotérmico. Tal fato é esperado é teoricamente esperado para processos sortivos (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; DADASHEV, 2008; LIU, JIANYONG *et al.*, 2011; MANTELL, 1951; YOON *et al.*, 2014).

Para que o processo de adsorção ocorra espontaneamente e de maneira natural, a variação na energia livre de Gibbs deve fornecer valores negativos. Tal fato também é confirmado ao analisarmos os valores obtidos na tabela 10, sendo a adsorção é espontânea em todas as faixas de temperatura estudadas. De tal modo, o processo de adsorção em questão é termodinamicamente adequado e coerente.

Figura 27 - Obtenção da Equação de Van't Hoff através do gráfico $\text{Ln } K_{eq} \times 1/T$



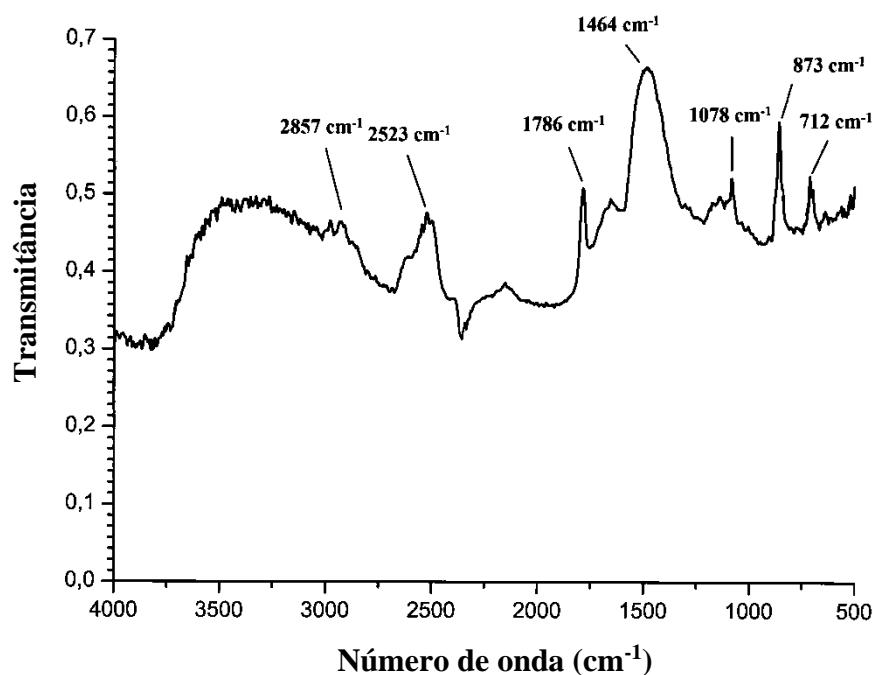
Fonte: O AUTOR, 2015.

3.2. Remoção de Fósforo com adsorventes gerados a partir do exoesqueleto de coral-sol (RCS, CSA, CSQ).

3.2.1. Caracterização do Adsorvente antes do processo de remoção de P

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na composição química do material precursor dos adsorventes gerados a partir do Coral-Sol, uma amostra bruta do exoesqueleto de coral-sol (RCS) foi submetida a análise por infravermelho (figura 28).

Figura 28 - Espectro na Região do Infravermelho da fração bruta do pó de Coral-Sol (RCS)



Fonte: O AUTOR, 2015.

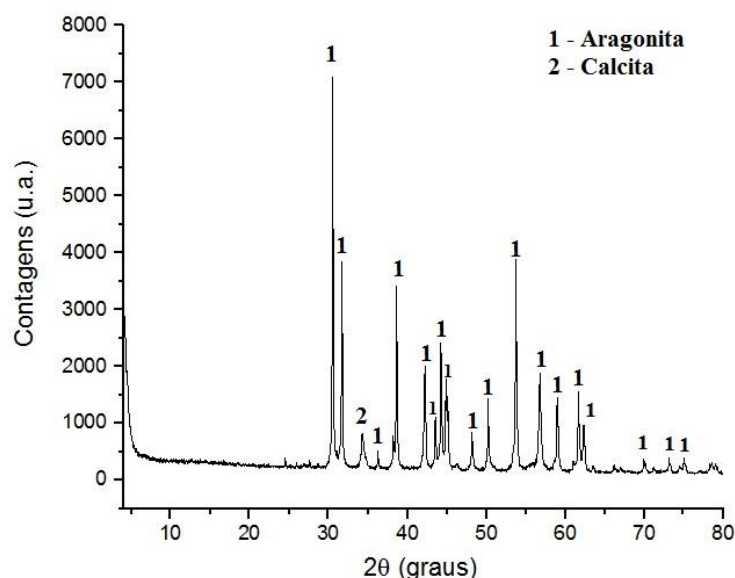
As atribuições dos modos vibracionais observados nos espectros no infravermelho na amostra RCS, foram as seguintes:

- Deformações angulares no plano δd (OCO) em 712 cm^{-1} ;
- Deformações angulares fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$ em 873 cm^{-1} ;
- Estiramento simétrico (aragonita) vs (CO) em 1078 cm^{-1} ;
- Estiramento antissimétrico $\nu_{as}(\text{CO})$ em 1464 cm^{-1} ;
- Banda de absorção para aragonita em 1786 cm^{-1} ;
- Banda de absorção para HCO_3^- em 2523 cm^{-1} ;
- Estiramento antissimétrico $\nu_{as}(\text{CO})$ em 1420 cm^{-1} ;
- Banda de absorção para CH de 2850 e 2920 cm^{-1} ;
- Estiramento OH (água) próximas a 3400 cm^{-1} .

Todas as bandas encontradas estão relacionadas ao grupo dos carbonatos. O que configura um indicio forte para que o material seja composto por carbonato de cálcio, composição química esperado para o exoesqueleto da espécie.

De forma a analisar a estrutura cristalográfica do referido material (a forma pela qual os átomos se unem para formar o cristal), os materiais foram submetidos a análise por técnica de difração de Raios-X. O espectrograma dos adsorventes RCS, CSA e CSQ são mostrados na Figuras 29, 30 e 31, respectivamente:

Figura 29 - Espectro de Raios-X da Fração Bruta de Exoesqueleto de Coral-Sol (RCS)



Fonte: O AUTOR, 2015.

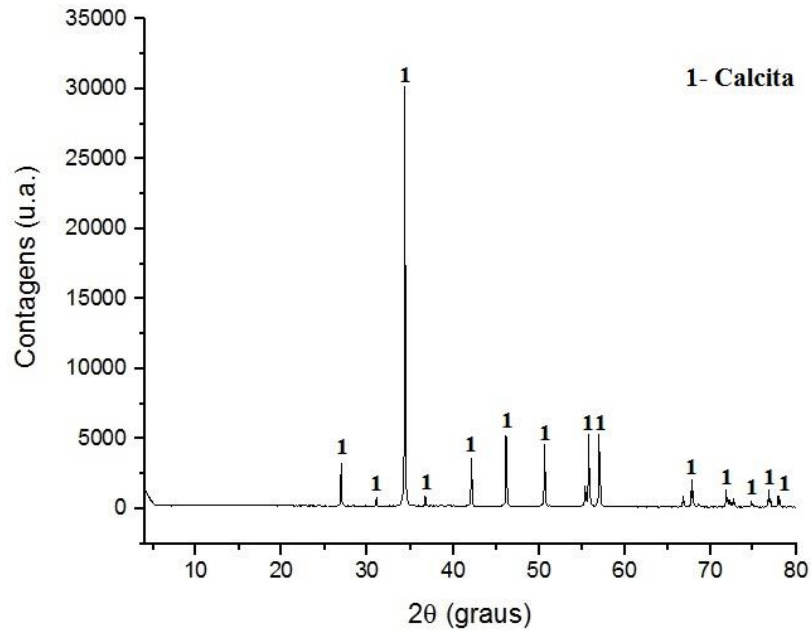
O espectro de Raios-X, confirma os resultados preditos pelo FTIR para o material RCS. Segundo o banco de dados do equipamento utilizado (difratômetro de raio-X Bruker D4 Endeavor), o material é composto por Carbonato de Cálcio, na fase predominante Aragonita, ou seja, carbonatos de cálcio que se ligam de forma ortorrômbica.

O material CSA, corresponde a fração de Coral-Sol que foi submetida a temperatura de 700 °C por 2 horas em forno mufla. O espectrograma do referido material (figura 30) indica uma mudança completa na fase predominante na formação cristalina do Carbonato de Cálcio. Segundo o banco de dados do equipamento utilizado, o material é composto por Carbonato de Cálcio, na fase predominante Calcita, ou seja, carbonatos de cálcio que se ligam de forma trigonal romboédrica. Desse modo, observa-se que o material não mudou quimicamente, apenas fisicamente.

O material CSQ, corresponde a fração de Coral-Sol que foi submetida a temperatura de 900 °C por 2 horas em forno mufla. O espectrograma do referido material (figura 31) indica uma mudança química quase completa. O material ainda contém Carbonato de Cálcio na fase

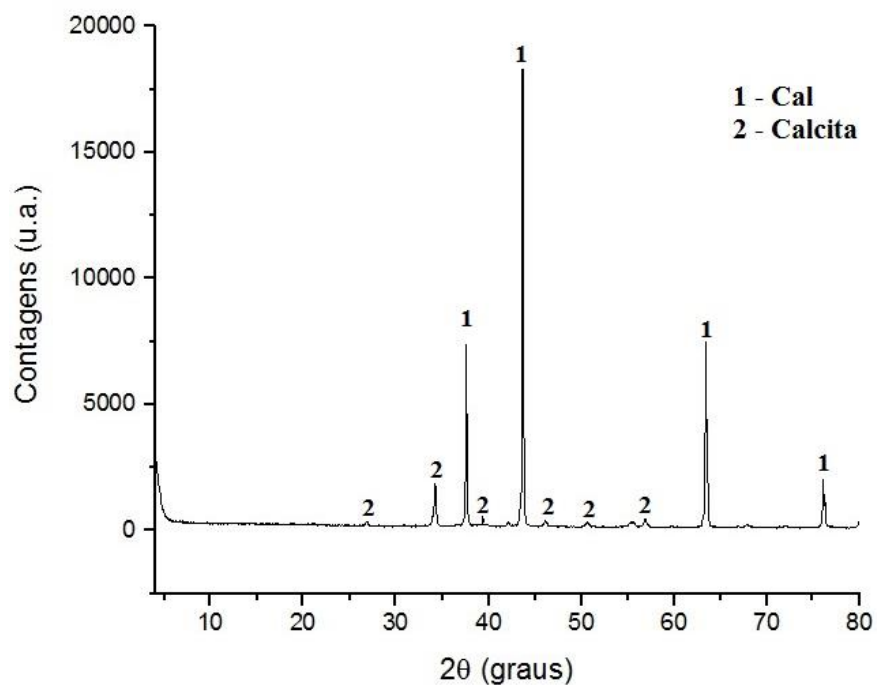
calcita, no entanto o material resultante é predominantemente composto por Óxido de Cálcio (CaO).

Figura 30 - Espectro de Raios-X da Fração de Exoesqueleto de Coral-Sol modificada Fisicamente (CSA)



Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 31 - Espectro de Raios-X da Fração de Exoesqueleto de Coral-Sol modificada quimicamente (CSQ)



Fonte: O AUTOR, 2015.

Tal mudança é resultado da decomposição do Carbonato de Cálcio a temperaturas acima de 750 °C, onde é liberado o gás carbônico (equação 16), sendo o material resultante o óxido de cálcio (HALIKIA *et al.*, 2001).



3.2.2. Resultados de Remoção de P para os adsorventes provenientes do Coral-Sol

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos no planejamento do DCCR com a resposta (remoção de P) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada estudadas. Os valores destacados em negrito, ilustrados nas tabelas, representam os maiores e menores resultados obtidos para os sistemas experimentais.

Tabela 11 - Remoção de Fósforo para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do coral sol

Ensaio	Variáveis			P removido(real)					
	pH	Razão Adb/ ads	Temp	RCS		CSA		CSQ	
				(%)	mgP Kg ⁻¹	(%)	mgP Kg ⁻¹	(%)	mgP Kg ⁻¹
1	-1	-1	-1	74,04	920,00	76,46	950,00	97,18	1207,5
2	1	-1	-1	80,36	1002,50	81,16	1012,50	96,99	1210,0
3	-1	1	-1	78,01	2927,50	78,28	2937,50	98,80	3707,5
4	1	1	-1	80,00	3000,00	80,20	3007,50	98,80	3705,0
5	-1	-1	1	72,58	900,00	73,79	915,00	96,77	1200,0
6	1	-1	1	78,64	985,00	80,24	1005,00	97,01	1215,0
7	-1	1	1	77,59	2907,50	78,19	2930,00	98,73	3700,0
8	1	1	1	79,73	2990,00	80,47	3017,50	98,67	3700,0
9	-1,68	0	0	73,77	1842,50	74,57	1862,50	98,10	2450,0
10	1,68	0	0	78,28	1955,00	79,68	1990,00	98,30	2455,0
11	0	-1,68	0	72,78	287,50	79,75	315,00	89,87	355,0
12	0	1,68	0	80,02	3685,00	80,62	3712,50	99,19	4567,5
13	0	0	-1,68	77,08	1925,00	78,08	1950,00	98,30	2455,0
14	0	0	1,68	74,85	1867,50	76,25	1902,50	98,50	2457,5
15	0	0	0	75,70	1892,50	76,80	1920,00	98,20	2455,0
16	0	0	0	75,93	1892,50	77,13	1922,50	98,29	2450,0
17	0	0	0	76,05	1897,50	77,35	1930,00	98,30	2452,5
18	0	0	0	75,62	1892,50	77,42	1937,50	98,40	2462,5

Fonte: O AUTOR, 2015.

Conforme os valores apresentados na Tabela 11, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção Fósforo variou: de 287,5 à 3685 mgP Kg⁻¹ de adsorvente para o material RCS; de 315 à 3712,50 mgP Kg⁻¹ de adsorvente para o material CSA; de 355 à 4567,50 mgP Kg⁻¹ de adsorvente para o material CSQ. Os melhores resultados de remoção de fósforo para todos os materiais foram obtido no ensaio 12: pH igual a 7,0; razão adsorbato/adsorvente em 4,6 (18,4ppm de P em solução); e 32°C de temperatura.

Observa-se que o material quimicamente modificado (CSQ) apresentou maior capacidade de remoção em todas as faixas experimentais obtidas, apresentação remoção percentual de fósforo que variou de 89,87% a 99,19%. Para os materiais RCS e CSA, a remoção de fósforo também foi significativa, embora numa proporção menor, variando de 72,58% a 80,36% para RCS, e 73,79% a 81,16% para CSA. Nesse caso, pode-se concluir que o tratamento físico do adsorvente pode ser dispensado, pois os custos energéticos e financeiros para a síntese do reagente CSA não reflete em um aumento relevante para a remoção de fósforo.

Com base nos resultados experimentais, o modelo que explica o processo de remoção de Fósforo, em função das variáveis escolhidas, pode ser construído.

Na Tabela 12, são apresentados os efeitos para cada variável estudada, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor em cada material utilizado. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 95% para o processo de remoção de fósforo estão apresentados em **negrito e itálico**.

Tabela 12 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de Fósforo pelos materiais RCS, CSA, CSQ, no intervalo de confiança de 95%.

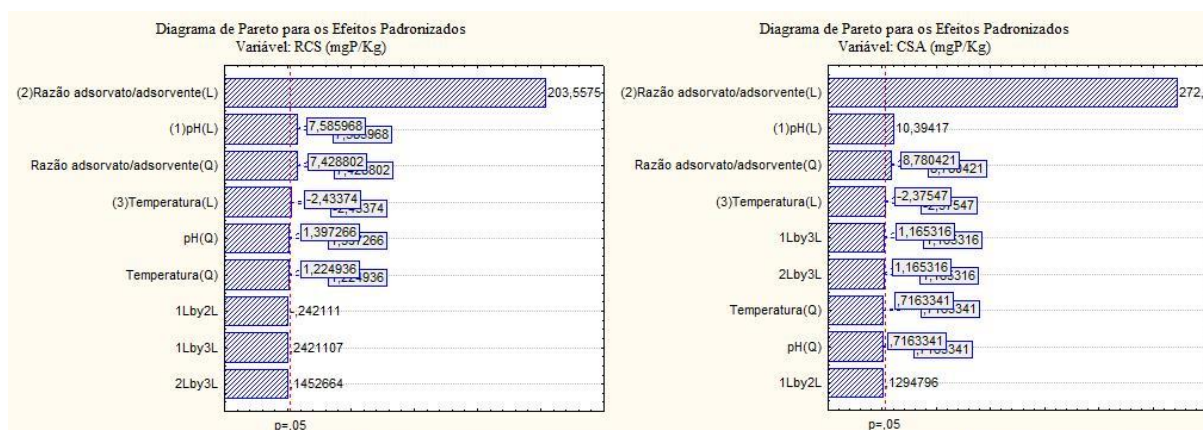
	VARIÁVEIS	Efeito	Erro Padrão	t(8)	p-valor	Coef. de Regressão	Erro Coef. Regressão
RCS	<i>Média/Interc.</i>	182,505	9,112	207,683	0,000	1892,505	9,112
	(1)pH (L)	74,974	9,883	7,586	0,000	37,487	4,942
	pH (Q)	14,364	10,280	1,397	0,200	7,182	5,140
	(2)Razão adv/ads(L)	2011,799	9,883	203,558	0,000	1005,900	4,942
	Razão adv/ads (Q)	76,368	10,280	7,429	0,000	38,184	5,140
	(3)Temperatura (L)	-24,053	9,883	-2,434	0,041	-12,027	4,942
	Temperatura (Q)	12,592	10,280	1,225	0,255	6,296	5,140
	1L by 2L	-3,125	12,907	-0,242	0,815	-1,563	6,454
	1L by 3L	3,125	12,907	0,242	0,815	1,563	6,454
2L by 3L	1,875	12,907	0,145	0,888	0,937	6,454	
CSA	<i>Média/Interc.</i>	1926,764	6,816	282,696	0,000	1926,764	6,816
	(1)pH (L)	76,835	7,392	10,394	0,000	38,418	3,696
	pH (Q)	5,508	7,689	0,716	0,494	2,754	3,844
	(2)Razão adv/ads (L)	2010,700	7,392	272,005	0,000	1005,350	3,696
	Razão adv/ads (Q)	67,512	7,689	8,780	0,000	33,756	3,844
	(3)Temperatura (L)	-17,560	7,392	-2,376	0,045	-8,780	3,696
	Temperatura(Q)	5,508	7,689	0,716	0,494	2,754	3,844
	1L by 2L	1,250	9,654	0,130	0,900	0,625	4,827
	1L by 3L	11,250	9,654	1,165	0,277	5,625	4,827
2L by 3L	11,250	9,654	1,165	0,277	5,625	4,827	
CSQ	<i>Média/Interc.</i>	2455,057	2,821	870,331	0,000	2455,057	2,821
	(1)pH (L)	3,430	3,059	1,121	0,295	1,715	1,530
	pH (Q)	-2,270	3,182	-0,713	0,496	-1,135	1,591
	(2)Razão adv/ads (L)	2500,147	3,059	817,197	0,000	1250,073	1,530
	Razão adv/ads (Q)	3,930	3,182	1,235	0,252	1,965	1,591
	(3)Temperatura (L)	-1,583	3,059	-0,517	0,619	-0,792	1,530
	Temperatura (Q)	0,387	3,182	0,122	0,906	0,194	1,591
	1L by 2L	-5,000	3,996	-1,251	0,246	-2,500	1,998
	1L by 3L	3,750	3,996	0,939	0,375	1,875	1,998
2L by 3L	-2,500	3,996	-0,626	0,549	-1,250	1,998	

Fonte: O AUTOR, 2015.

A Tabela 12 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, que: os termos lineares do pH, da Razão Adsorvato/Adsorvente e da Temperatura, e o termo quadrático da razão Adsorvato/Adsorvente foram significativos para os materiais RCS e CSA; para o material CSQ, a único termo significativo estatisticamente é o termo linear da Razão Adsorvato/Adsorvente. Tais fatos podem ser comprovados pelos Diagramas de Pareto (Figura

32 e 33), que apresentam os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa figura representa o valor t crítico para o nível de 95% de significância.

Figura 32 - Diagrama de Pareto para a remoção de P para os materiais RCS e CSA



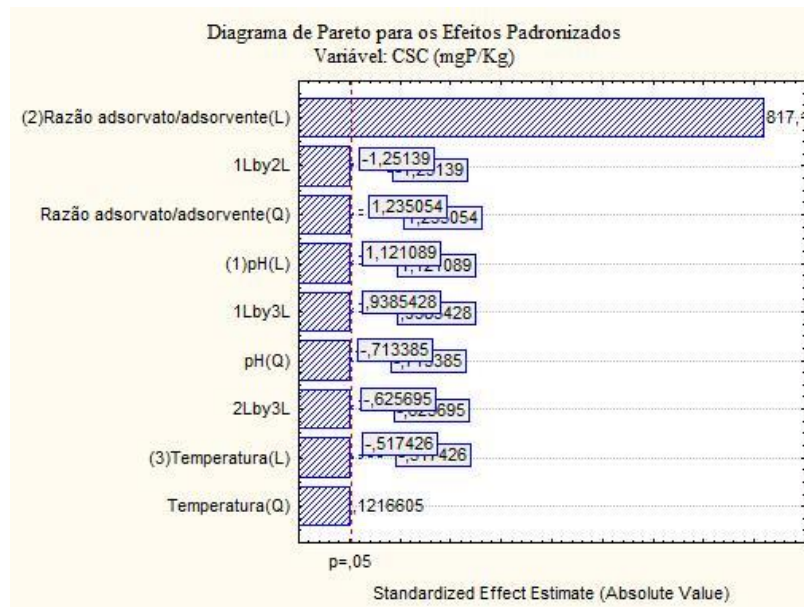
Fonte: O AUTOR, 2015.

Ao analisarmos os diagramas de pareto (Figura 32), para os materiais RCS e CSA, pode-se observar que os termos lineares do pH, da Razão Adsorvato/Adsorvente e da Temperatura foram significativos na remoção de Fósforo para os referidos materiais. O valor positivo de t, para o termo linear do pH, indica um aumento da remoção de P com o aumento do pH na faixa estudada, tal fato vai de encontro aos estudo de Karageorgiou *et al.* (2007), Ugilt (2011) e Zelmanov (2014), onde tal fato é atribuído pela formação de fortes sítios de adsorção de Ca^{2+} , CaHCO_3^+ e CaOH_2^+ na superfície do adsorvente e pelas atrações eletrostáticas provenientes da superfície do adsorvente para pHs menores que 8,5.

O valor positivo t obtido para o termo Razão Adsorvato/Adsorvente, indica que o aumento na razão adsorvente/adsorvato reflete em um aumento na remoção de fósforo. Esse fato corrobora com a afirmativa de Dabrowski (2001), Rouse *et al.* (2007) e Schneider (2008), de que em processos sortivos, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato presente em solução. O valor negativo de t obtido para o termo Temperatura indica que uma diminuição na temperatura reflete em um aumento na remoção de fósforo. Sendo esse resultado esperado, já que processos de adsorção são exotérmicos (MORENO-CASTILLA, 2004).

Para o material CSQ (figura 33), observou-se que somente o termo linear da razão Adsorvato/adsorvente foi relevante. Tal variável apresenta valor de t positivo com ordem de grandeza muito elevada. Como as outras variáveis são irrelevantes para o processo sugere-se que o processo de adsorção não ocorra preferencialmente para o referido material, sendo predominante o processo de remoção de Fósforo via precipitação.

Figura 33 - Diagrama de Pareto para a remoção de P para os material CSQ



Fonte: O AUTOR, 2015.

Os modelos matemáticos obtidos através da regressão dos dados experimentais para os referidos materiais, estão apresentados nas equações 17, 18 e 19, na qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

$$\text{Remoção de P} \left(\frac{\text{mg P}}{\text{Kg RCS}} \right) = 1892,50 + 37,49 (\text{pH}) + 1005,9 (\text{Razão Adv/ads}) + 38,18 (\text{Razão Adv/ads})^2 - 12,03 (\text{Temp}) \quad (17)$$

$$\text{Remoção de P} \left(\frac{\text{mg P}}{\text{Kg CSA}} \right) = 1926,76 + 38,42 (\text{pH}) + 1005,35 (\text{Razão Adv/ads}) + 33,75 (\text{Razão Adv/ads})^2 - 8,78 (\text{Temp}) \quad (18)$$

$$\text{Remoção de P} \left(\frac{\text{mg P}}{\text{Kg CSQ}} \right) = 2455,06 + 1250,07 (\text{Razão Adv/ads}) \quad (19)$$

Para inserção nas equações, as variáveis devem ser usadas na forma codificada (Tabela 2) para se encontrar o valor de remoção de P predito pelo modelo.

Para verificar se o modelo proposto para a remoção de P apresenta relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância. O resultado é demonstrado através da Tabela de ANOVA (Tabela 13), num intervalo de confiança de 95%.

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ($p \leq 0,05$) para os materiais RCS, CSA e CSQ.

	Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	R ²
RCS	(1)pH (L)	19175	1	19175	68	0,99965
	(2)Razão adv/ads(L)	13806275	1	13806275	48959,72	
	Razão adv/ads(Q)	17474	1	17474	61,96	
	(3)Temperatura(L)	1974	1	1974	7	
	Resíduos	3666	13	282		
	Total	13848563	17			
CSA	(1)pH (L)	20138	1	20138	322,2	0,9998
	(2)Razão adv/ads(L)	13791191	1	13791191	220659	
	Razão adv/ads(Q)	14624	1	14624	234	
	(3)Temperatura(L)	1052	1	1052	16,8	
	Falta de Ajuste	1971	10	197	3,2	
	Erro Puro	188	3	63		
Total SS	13829164	17				
CSQ	(2)Razão adv/ads(L)	21322500	1	21322500	731057,1	0,99998
	Falta de Ajuste	387	13	30	1	
	Erro Puro	88	3	29		
	Total SS	21322975	17			

Fonte: O AUTOR, 2015.

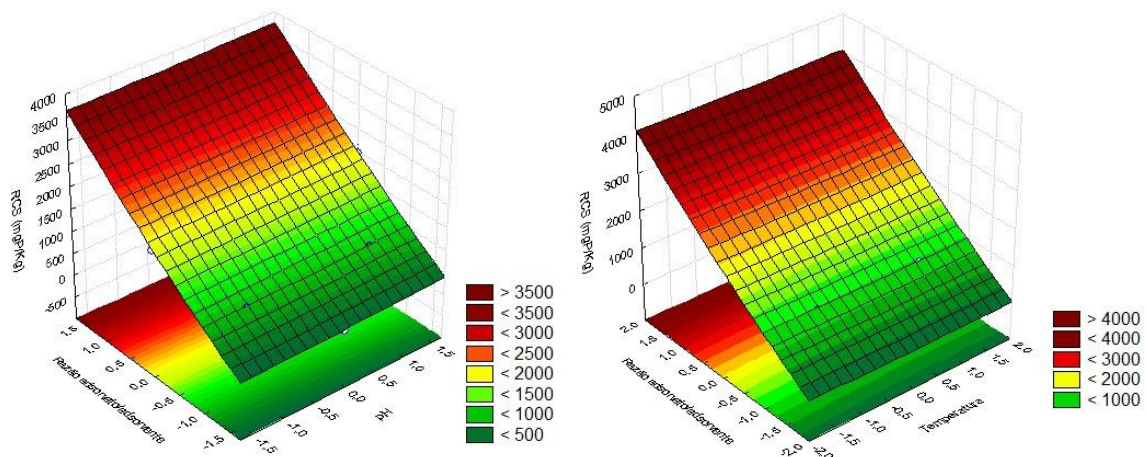
O modelo de regressão gerado é estatisticamente válido ($p < 0,05$) para os 3 modelos. No modelo para remoção de fósforo para RCS, o $F_{calculado}$ das variáveis significativas obtidas pelo modelo, pH(L), Razão Adsorvato/Adsorvente (L e Q) e Temperatura(L) são 68; 48959,72; 61,96 e 7 (1;13;0,05), respectivamente, e foram maiores que o $F_{tabelado}$ (1;13;0,05) = 4,67. Nesse caso, a falta de ajuste foi omitida sendo incorporada aos resíduos (falta de ajuste + erro puro), pois, como o erro puro (relacionado a baixa desvio das réplicas no ponto central) encontrado foi muito baixo, a análise de F para o termo falta de ajuste pode ser considerado irrelevante (WASZCZYNSKY; NELSEN (1996)). Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de fósforo para o adsorvente RCS, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo ($R^2=99,96\%$).

Para o modelo de remoção para CSA, o $F_{\text{calculado}}$ das variáveis significantes obtidas pelo modelo, pH, Razão Adsorvato/Adsorvente e Temperatura são 322,2; 220659; 234 e 16,8 (1;13;0,05), respectivamente, e foram maiores que o F_{tabelado} (1;13;0,05) = 4,67. A falta de ajuste não foi significativa para o modelo com $F_{\text{calculado}}$ (10;3;0,05) = 3,2 menor que F_{tabelado} (10;3;0,05) = 8,79. Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de fósforo para o adsorvente CSA, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo ($R^2=99,98\%$).

Para o modelo de remoção para CSQ, o $F_{\text{calculado}}$ das variável significante obtidas pelo modelo, Razão Adsorvato/Adsorvente (L) é 731057,1 e tem valor muito maior que o F_{tabelado} (1;16;0,05) = 4,84. A falta de ajuste não foi significativa para o modelo com $F_{\text{calculado}}$ (13;3;0,05) = 1 menor que F_{tabelado} (13;3;0,05) = 8,729. Dessa forma, o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de fósforo para o adsorvente CSQ, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo ($R^2=99,99\%$).

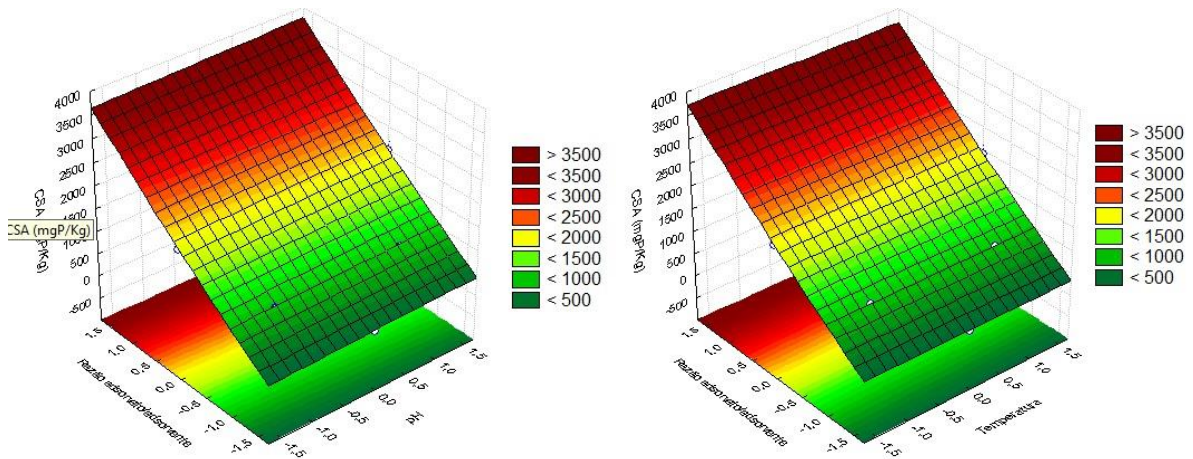
Dessa forma, obtêm-se os requisitos necessários para contemplar os modelos obtidos, de maneira visual, através da análise pela metodologia de superfície de resposta.

Figura 34 - Superfícies de Resposta para RCS



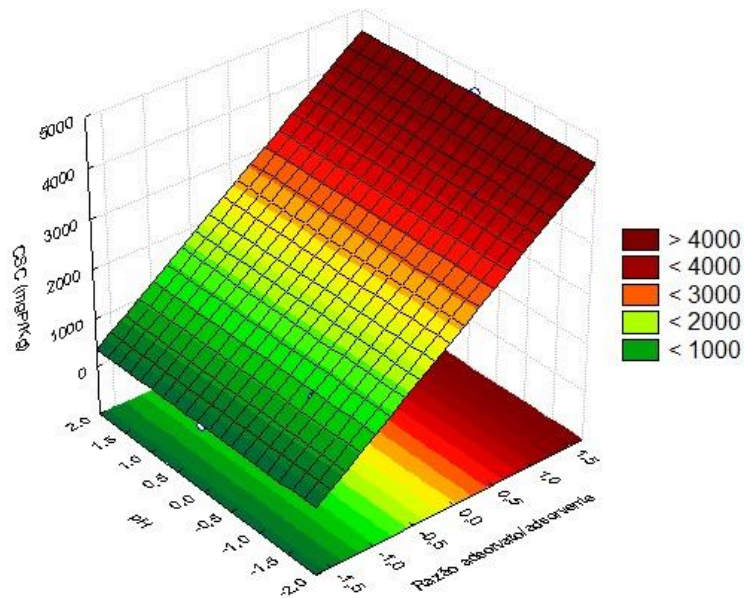
Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 35 - Superfícies de Resposta para CSA



Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 36 - Superfície de resposta para CSQ



Fonte: O AUTOR, 2015.

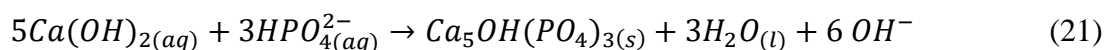
Analisando o modelo de forma visual, pode-se chegar a algumas conclusões:

Para RCS e CSA: (1) o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de fósforo; (2) a diminuição na temperatura contribui pouco mas de forma relevante para o aumento da remoção de fósforo; (3) o aumento do pH na faixa estudada promove um acréscimo na eficiência de remoção de fósforo. A remoção na faixa de 70-80% vai de encontro

ao encontrados nos estudos para remoção de fósforo por carbonatos de cálcio em processos sortivos de Karageorgiou et al. (2007), Millero et al. (2001), Ugilt (2011) e Zelmanov (2014).

Para CSQ: o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de fósforo, sendo esse o único fator para a remoção de fósforo.

Conforme visto anteriormente, o material denominado CSQ é caracterizado quimicamente como óxido de cálcio (CaO). O óxido de cálcio é considerado um óxido básico (FLOOD; FÖRLAND, 1947), porque reage com a água produzindo uma base (Equação 20), neste caso o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂. De acordo com Manahan (2010), o hidróxido de cálcio é o reagente químico mais usado para a remoção de fósforo via precipitação, este reagente tem a vantagem de ter baixo custo, podendo ser facilmente regenerado (Equação 20). A remoção de fósforo via precipitação é mostrada na equação 21, onde o hidróxido de cálcio reage com íons ortofosfatos presentes em solução, precipitando na forma de hidroxiapatita.

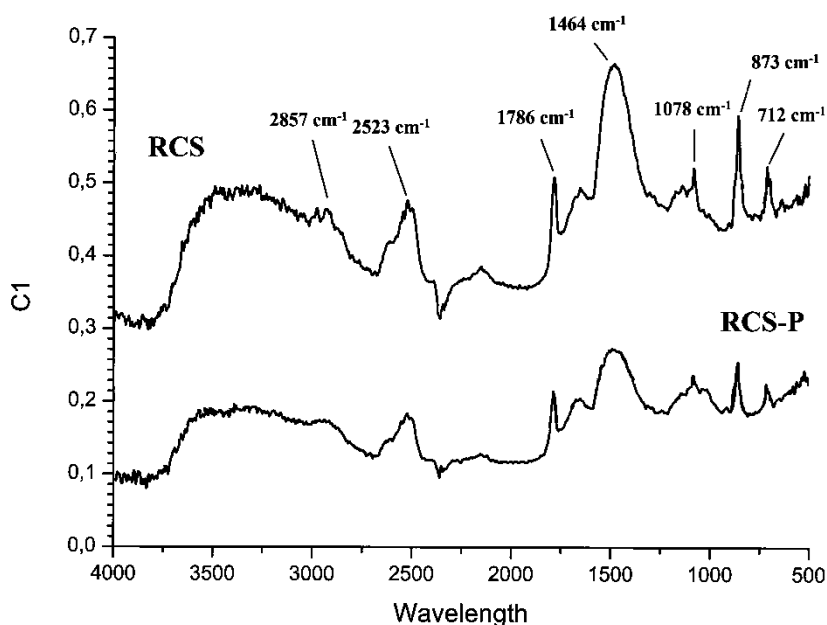


Desse modo supõe-se que a remoção de fósforo pelo material CSQ se dá de forma estequiométrica. Partindo desse pressuposto, nas condições experimentais, a quantia de 400 mg de CSQ tem capacidade de remoção de 132,561 mg de P, no entanto, o valor máximo utilizado foi de 18,4 mg, no ensaio 12. Esse fato explica a remoção de fósforo com eficiência tão elevada.

3.2.3. Caracterização dos materiais após o processo de remoção de fósforo

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura do referido material após o processo de adsorção, uma amostra bruta do exoesqueleto de Coral-Sol (RCS) foi submetida a análise por infravermelho. Os espectros de absorção para os materiais RCS e RCS-P são mostrados na figura 37.

Figura 37 - Comparação entre Espectros na Região do Infravermelho do material RCS, antes e após processo de remoção de fósforo.



A principal mudança nos espectros está relacionada a diminuição das bandas após o processo de adsorção. Essa diminuição de banda é atribuída, em geral, a participação dos grupos afetados no processo de adsorção. Como o FTIR fornece dados principalmente nas ligações envolvendo os átomos de carbono, e visto que as principais bandas deformadas são as referentes as: deformações angulares fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$ em 873 cm^{-1} ; Estiramento antissimétrico $\nu_s(\text{CO})$ em 1464 cm^{-1} ; Banda de absorção para HCO_3^- em 2523 cm^{-1} ; sugere-se que a diminuição das bandas é atribuída ao acoplamento dos ânions ortofosfatos nos sítios carregados positivamente de CaHCO_3^+ .

Com relação ao espectrograma de Raios-X (Figura 38), não foi observada mudança na estrutura cristalina do material RCS antes e após o processo de adsorção, onde é verificada que a estrutura cristalina principal do carbonato de cálcio continua ortorrômbica, ou seja, a fase Aragonita permanece predominante. De tal forma, fica constatada a não alteração química do material, o que sugere que o único processo evidenciado para a remoção de fósforo é o processo de adsorção.

Para o espectrograma de Raios-X referente ao material CSA (figura 39), também não é observada a mudança da estrutura cristalina do material. Nesse caso, os carbonatos de cálcio continuam se ligando de forma romboédrica, ou seja, a fase Calcita permanece como sendo a predominante. Da mesma forma que no material anterior, essa evidencia sugere que o único processo ocorrente na remoção de fósforo é o processo de adsorção.

Figura 38 - Espectro comparativo de Raios-X do Material RCS, antes e após a remoção de fósforo.

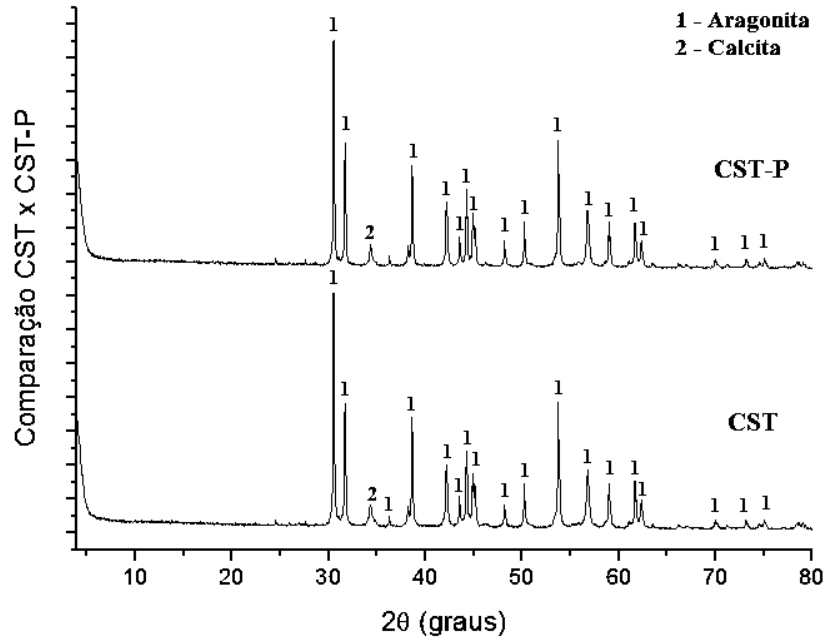
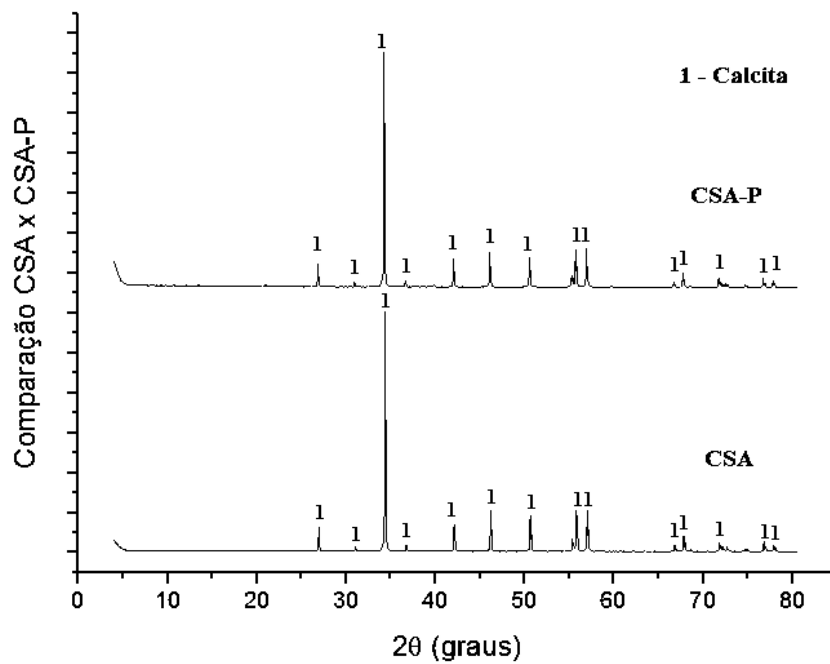
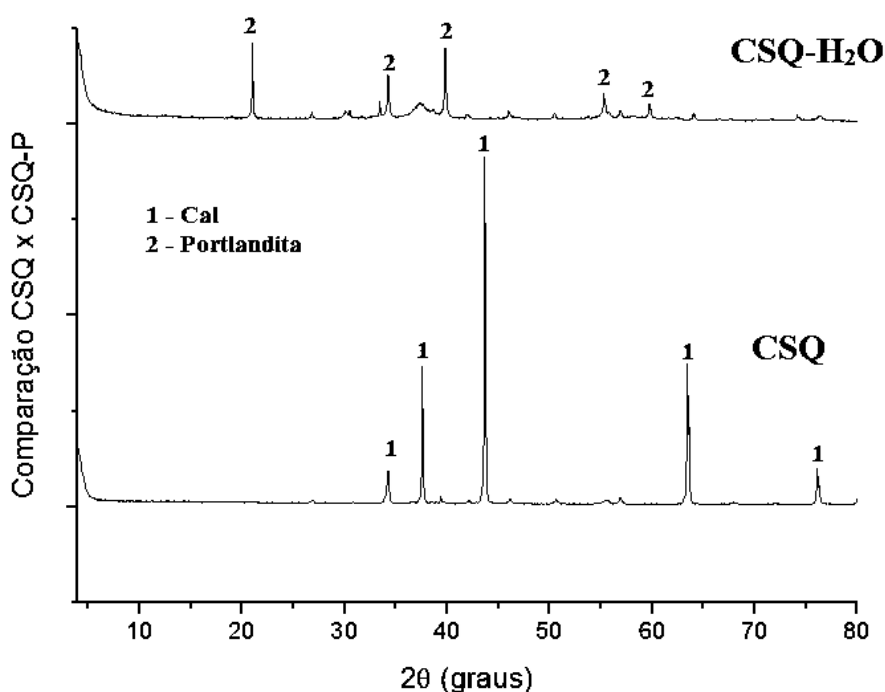


Figura 39 - Espectro comparativo de Raios-X do Material CSA, antes e após a remoção de fósforo.



Para o material CSQ foram obtidos dois espectrogramas, o primeiro referente a transformação do Óxido de Cálcio em Hidróxido de Cálcio (Equação 20), ou seja, a transformação da Cal de estrutura cúbica no mineral denominado Portlandita (figura 40), onde a estrutura cristalina do hidróxido de cálcio se apresenta na forma hexagonal.

Figura 40 - Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, transformação química do material ao reagir com a água



Assim como no estudo para o carvão ativado, os materiais RCS e CSA foram submetidos a estudos de cinético, equilíbrio e termodinâmica para caracterização dos processos sortivos que ocorrem no material. Com relação ao adsorvente CSQ, tal estudo não foi realizado, pois como visto anteriormente, o processo predominante para a remoção de fósforo é provavelmente o de precipitação química, sendo os modelos sortivos de cinética, equilíbrio e termodinâmica não aplicáveis para esse caso.

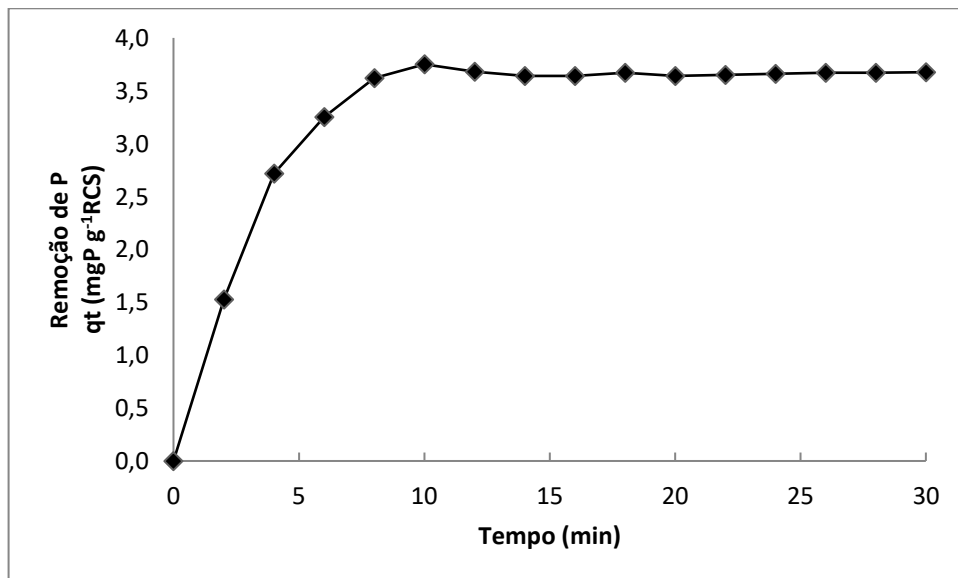
3.2.4. Estudo Cinético

Assim como no adsorvente a base de carvão ativado, o estudo cinético foi realizado nas mesmas condições em que foi encontrado o melhor valor de remoção de ortofosfato pelo adsorvente, predito pelo delineamento experimental. Dessa forma o estudo cinético foi

realizado sob as seguintes condições: pH igual a 7,0; razão adsorbato/adsorvente em 4,6 (ou 18,4 ppm de P em solução); e 32°C de temperatura; em 200 mL de solução. Os resultados obtidos foram analisados e descritos com base nos modelos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura para processos sortivos.

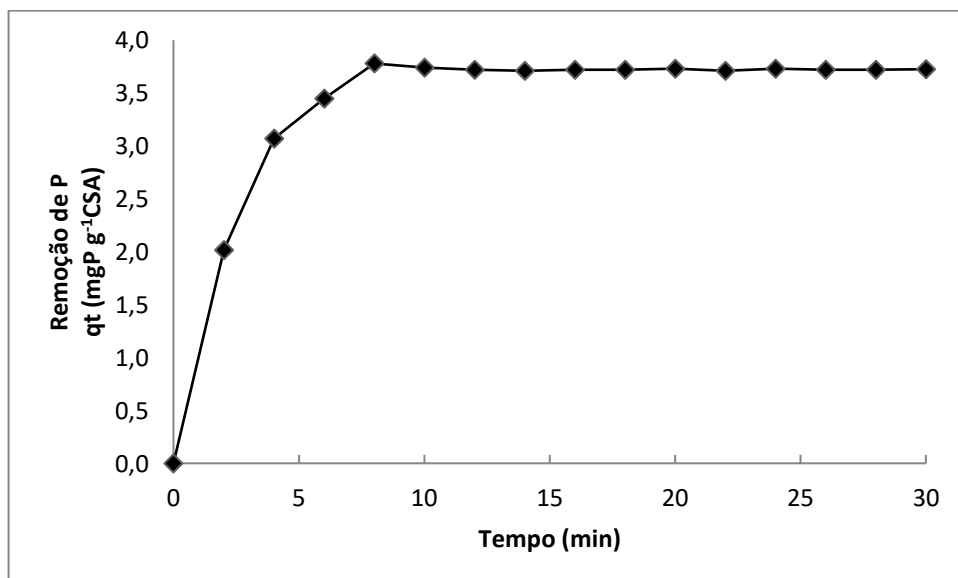
As figuras 41 e 42 apresentam os resultado para o teste cinético inicial, que visa analisar a influência do tempo de contato para a remoção de fósforo, para os adsorventes RCS e CSA.

Figura 41 - Remoção de fósforo ao longo do tempo pelo adsorvente RCS



Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 42 - Remoção de fósforo ao longo do tempo pelo adsorvente CSA



Fonte: O AUTOR, 2015.

De acordo com as figuras 41 e 42, na faixa de tempo estudada, a remoção máxima ocorre a partir dos 10 minutos. A adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, de modo que é mais lenta, próximo ao final dessa etapa do equilíbrio. Esse comportamento vai de encontro aos tempos de remoção obtidos por Karageorgiou (2007) e Millero *et al.* (2001), que observaram o alcance do equilíbrio de remoção em 15 minutos tanto para a calcita quanto para a aragonita, sendo que esse comportamento é atribuído a coordenação dos ortofosfatos em sítios vazios de grande potencial energético de Ca^{2+} , CaHCO_3^+ e CaOH_2^+ existentes na superfície do adsorvente, onde ocorre a adsorção física. Os autores supracitados também relatam a presença da quimiosorção, no entanto, para tempos superiores a 4 horas.

Desse modo, com o intuito de descobrir que tipos de interação ocorrem ao longo do tempo no que diz respeito a remoção de fósforo, os resultados foram submetidos à adequação em três modelos cinéticos: o pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular. Os resultados estão expressos na tabela 14, com os respectivos coeficientes de correlação e as respectivas constantes das taxas de adsorção encontradas no processo:

Tabela 14 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos para RCS e CSA

	Modelo	R^2	k_1 (min^{-1})	k_2 ($\text{g mgP}^{-1} \text{min}^{-1}$)	k_p ($\text{g mgP}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
RCS	pseudo-primeira ordem	0,9206	0,3081	-	-
	pseudo-segunda ordem	0,9944	-	0,1952	-
	difusão intraparticular	0,6912	-	-	0,5573
CSA	pseudo-primeira ordem	0,9408	0,3560	-	-
	pseudo-segunda ordem	0,9981	-	0,3431	-
	difusão intraparticular	0,7163	-	-	0,5881

Fonte: O AUTOR, 2015.

Pelos resultados apresentados na Tabela 14 pode-se observar que o modelo cinético pseudo-segunda ordem conseguiu representar de maneira mais apropriada o comportamento da cinética de remoção para ambos os materiais, pois apresentou um valor do coeficiente de correlação de 0,9944 e 0,9981, para RCS e CSA, respectivamente. No entanto, não se pode

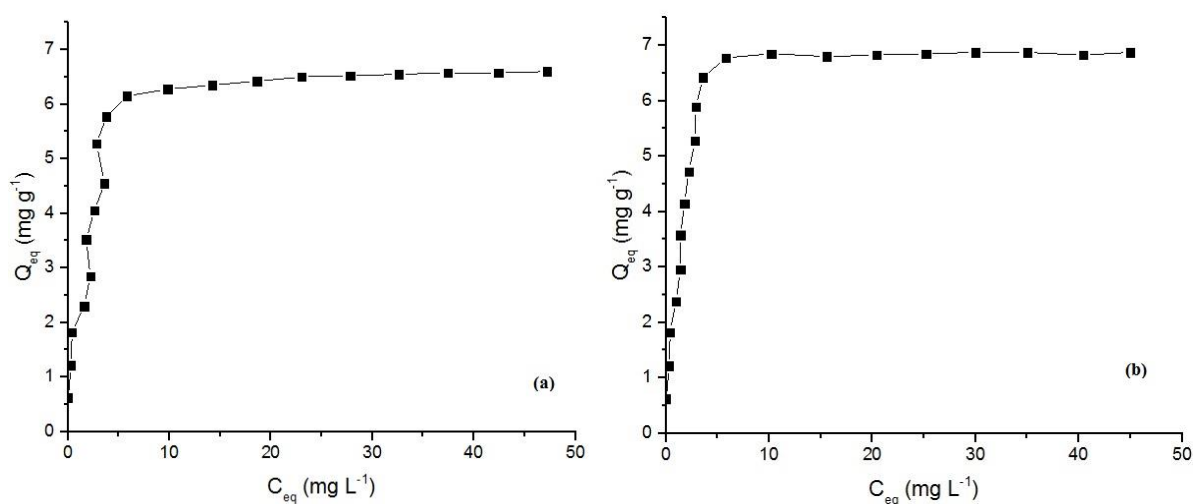
descartar o modelo de pseudo-primeira ordem, que possui valor de coeficiente de correlação bastante acentuado (0,9738).

Com os dados obtidos até o presente momento, pode-se descartar a relevância da difusão intraparticular no processo de adsorção de fósforo pelos materiais. No entanto, devido aos altos valores de correlação encontrados, não se pode concluir se a natureza do processo é química ou física. Sendo assim, os elementos necessários para tal conclusão devem ser obtidos através dos estudos de equilíbrio do processo.

3.2.5. Equilíbrio de Remoção

As figuras 43a e 43b ilustram as isotermas inerentes a relação entre os íons ortofosfatos adsorvidos e a concentração desses em solução, para os materiais RCS e CSA.

Figura 43 - Isotermas de equilíbrio de adsorção para remoção de P, para os adsorventes RCS(a) e CSA(b)

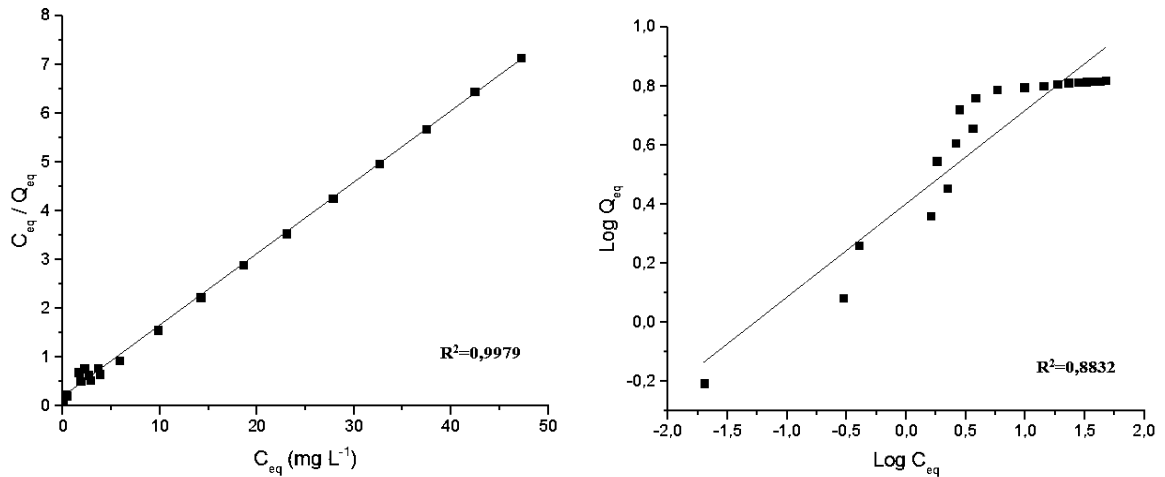


Fonte: O AUTOR, 2015.

Ambas as isotermas apresentam comportamento típico das isotermas de Langmuir, que possuem curvatura inicial voltada para baixo, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Para RCS, observa-se a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos a partir $Q_{eq} = 6,0$ mg g⁻¹, a partir desse ponto a curva é praticamente paralela ao eixo das abscissas, indicando a ocorrência de saturação da superfície (GILES, 1960). O mesmo ocorrendo para o material CSC a partir de $Q_{eq} = 6,5$ mg g⁻¹.

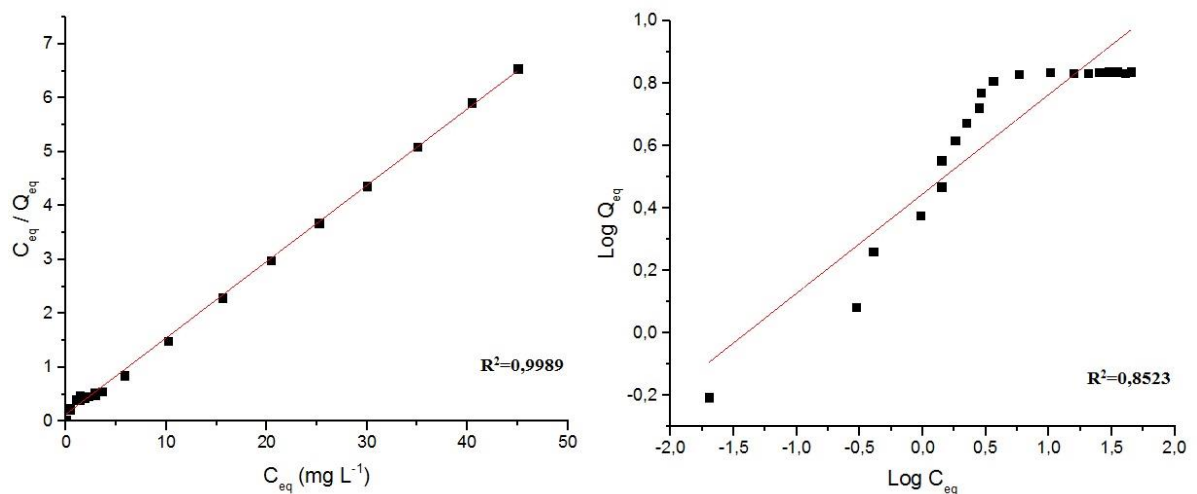
As isotermas de equilíbrio obtidas foram ajustadas segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, de modo a se obter informações mais detalhadas a respeito do processo de adsorção. A figura 44 representa a linearização pelos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o material RCS e a Figura 45 para a linearização para os mesmos modelos para o material CSA.

Figura 44 - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o material RCS.



Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 45 - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para o material CSA



Fonte: O AUTOR, 2015.

Tabela 15 - Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção dos materiais RCS e CSA

	Modelo	R²	Q	K_L	K_F	N_F
RCS	Langmuir	0,9979	6,826	0,7157	-	-
	Freundlich	0,8832	-	-	1,4969	3,1636
CSA	Langmuir	0,9989	7,062	1,0351	-	-
	Freundlich	0,8523	-	-	1,5631	3,1417

Fonte: O AUTOR, 2015.

Analisando os resultados apresentados pela Tabela 15, observa-se que para a adsorção de ortofosfatos na faixa estudada para ambos os materiais foi melhor descrita pelo modelo de isoterma de Langmuir, o que pode ser verificado pelo maior valor do coeficiente de correlação linear encontrado, se comparado ao proposto pelo modelo de Freundlich.

Isso indica que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície dos adsorventes, de forma que ocorre a formação de uma monocamada de ortofosfato sobre a superfície do material CAC, sugerindo um processo predominantemente físico. Tal fato é também observado por Millero *et al.* (2010), Karageorgiou (2007) e Yagi & Fukushi (2012).

3.2.6. Termodinâmica de Remoção de P

De modo a compreender melhor o efeito da temperatura no processo de adsorção dos ortofosfatos pelos materiais RCS e CSA, foram analisados alguns parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de adsorção. A influência da temperatura no processo de adsorção foi avaliada a partir do ensaio onde foi encontrado a maior remoção de ortofosfatos.

Para efeitos de adequação dimensional, os valores de K_L foram convertidos a $L \text{ mol}^{-1}$, sendo possível efetuar o cálculo da entropia de adsorção, entalpia de adsorção e energia livre de Gibbs referentes ao processo de adsorção, através da equação de Van't Hoff (equação 10), a partir do gráfico $\ln(k_{eq})$ em função do inverso da temperatura (Figura 46).

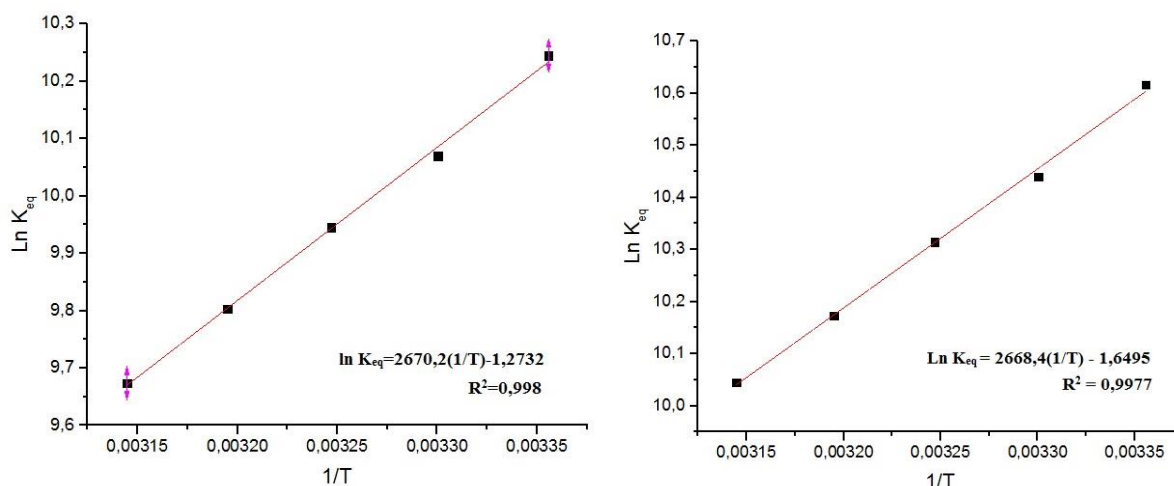
Os resultados obtidos para o referido processo estão dispostos na tabela 16:

Tabela 16 - Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de ortofosfatos no material RCS e CSA

	Temp (°C)	Temp (K)	Q_{eq} ($mg \text{ g}^{-1}$)	K_{eq} ($L \text{ mol}^{-1}$)	$\ln K$	ΔS ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	ΔH ($J \text{ mol}^{-1}$)	ΔG ($J \text{ mol}^{-1}$)
RCS	25	298	3,707	28126,79	10,244			-275,53
	30	303	3,695	23613,82	10,070			-274,77
	35	308	3,684	20855,89	9,945	-0,153	-321,17	-274,00
	40	313	3,673	18096,93	9,803			-273,24
	45	318	3,662	15891,34	9,674			-272,47
CSA	25	298	3,724	40777,17	10,616			-261,83
	30	303	3,715	34175,46	10,439			-260,84
	35	308	3,708	30159,49	10,314	-0,198	-320,95	-259,85
	40	313	3,699	26192,52	10,173			-258,85
	45	318	3,689	23050,88	10,045			-257,86

Fonte: O AUTOR, 2015.

Figura 46 - Obtenção da Equação de Van't Hoff através do gráfico $\ln K_{eq} \times 1/T$ para os materiais RCS(a) e CSA(b)



Fonte: O AUTOR, 2015.

De acordo com os valores de Q_{eq} observados na Tabela 16 para ambos os materiais, pode-se observar a ocorrência da diminuição gradual na quantidade em massa de fósforo adsorvido por grama de adsorvente. Mais uma vez, esse fato evidencia a influência negativa da temperatura no processo de adsorção, conforme previsto pelo modelo experimental obtido através do DCCR.

O valor negativo da variação de entropia (ΔS) obtido para o processo revela um aumento no grau de organização do sistema, ou seja, as moléculas de fósforo estão mais organizadas pelo fato delas estarem ligadas aos sítios de adsorção dos materiais. Tal fato é esperado teoricamente para processos sortivos (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; KALAVATHY *et al.*, 2009; KEMBALL, 1950; KUMAR, 2013; MANTELL, 1951; WANG; CHEN; GUO, 2015).

Para compensar o aumento do grau de organização do sistema, e que o processo de adsorção seja coerente, o sistema deve liberar energia. Tal fato é confirmado ao analisarmos a tabela 16, onde o valor da variação de entalpia é negativo, ou seja, o processo sortivo é exotérmico. Tal fato é teoricamente esperado para processos sortivos (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; DADASHEV, 2008; LIU, JIANYONG *et al.*, 2011; MANTELL, 1951; YOON *et al.*, 2014).

Para que o processo de adsorção ocorra espontaneamente e de maneira natural, a variação na energia livre de Gibbs deve fornecer valores negativos. Tal fato também é confirmado ao analisarmos os valores obtidos na tabela 16, sendo a adsorção é espontânea em

todas as faixas de temperatura estudadas. De tal modo, o processo de adsorção em questão é termodinamicamente adequado e coerente.

3.3. Remoção de ortofosfatos de efluente doméstico real utilizando os materiais CAC, RCS, CSA e CSQ

De forma a verificar a eficiência dos materiais no que diz respeito a remoção de fósforo em condição real, foi realizado um ensaio preliminar utilizando uma amostra filtrada de efluente doméstico real tratado a nível secundário proveniente de estação de esgoto da cidade de Niterói, no Rio de Janeiro. O presente teste não teve a pretensão de avaliar a influência dos mais diversos ânions e cátions na remoção de ortofosfatos, focando somente na eficiência de remoção de ortofosfatos pelos materiais.

Os parâmetros físico-químicos do efluente mais relevantes para o estudo foram:

- pH – 6,58;
- Temperatura – 27,4 °C;
- P total – 1,71 mg L⁻¹.

De forma a otimizar a remoção de fósforo, os parâmetros foram codificados para aplicação no modelo de remoção obtido. O parâmetro fósforo total foi convertido para o valor codificado +1,68 para inclusão na variável razão adsorvato/adsorvente, para isso foram adicionados 37 mg de cada material para realização das respectivas bateladas em triplicata para remoção de ortofosfato de 100 mL de amostra. Respeitando os parâmetros cinéticos e de modo a evitar a influência do consumo de ortofosfato via rota microbiológica, os ensaios foram realizados com 20 minutos de duração.

A tabela 17, mostra os valores codificados correspondentes para cada parâmetro, o valor máximo de remoção predito pelo modelo experimental, e o valor real de remoção obtido. Os resultados de remoção estão contidos na tabela 18.

Tabela 17 - Parâmetros reais codificados e remoção prevista pelo modelo

	Parâmetros	Valores de Parâmetros	Codificação no DCCR	[P]inicial (mg L ⁻¹)	Remoção máxima prevista pelo modelo (mg L ⁻¹)
CAC	pH	6,58	-0,42		
	Temperatura	27,4 °C	-0,92	1,71	4,09
	P total	1,71 mg L ⁻¹	1,68		
RCS	pH	6,58	-0,42		
	Temperatura	27,4 °C	-0,92	1,71	8,62
	P total	1,71 mg L ⁻¹	1,68		
CSA	pH	6,58	-0,42		
	Temperatura	27,4 °C	-0,92	1,71	8,66
	P total	1,71 mg L ⁻¹	1,68		
CSQ	pH	6,58	-0,42		
	Temperatura	27,4 °C	-0,92	1,71	10,66
	P total	1,71 mg L ⁻¹	1,68		

Fonte: O AUTOR, 2015.

Observa-se que a remoção de ortofosfatos prevista pelo modelo é maior do que a concentração inicial. Visto isso, espera-se que para um sistema ideal o processo sortivo em questão tenha eficiência de 100 % na remoção dos ortofosfatos.

Tabela 18 - Resultados de Remoção de P para efluente real

	Ensaio	[P]final (mg L ⁻¹)	[P] removido real (mg L ⁻¹)	[P] removido Média (mg L ⁻¹)	Desvio padrão
CAC	1	0,07	1,637		
	2	0,05	1,658	1,65	0,008
	3	0,06	1,652		
RCS	1	0,01	1,702		
	2	0,00	1,706	1,70	0,004
	3	0,01	1,696		
CSA	1	0,00	1,705		
	2	0,00	1,709	1,71	0,002
	3	0,01	1,702		
CSQ	1	0,00	1,71		
	2	0,00	1,71	1,71	0,000
	3	0,00	1,71		

Fonte: O AUTOR, 2015.

Observa-se que para o material CAC, a remoção de 100% prevista pelo modelo em processo ideal não foi alcançada. No entanto, deve-se ressaltar que o efluente utilizado nessa etapa é esgoto real, onde outros ânions, cátions e matéria orgânica competem pela alocação nos sítios de adsorção. Para o material CAC, a prioridade para ordenação dos sítios é para cátions e matéria orgânica e portanto, a disponibilidade de sítios para remoção de ânions fica reduzida, impactando dessa forma na adsorção dos ortofosfatos.

Para os materiais RCS, CSA e CSQ observa-se que foi alcançado valores muito altos de remoção que chegam a cerca de 100%, demonstrando serem materiais promissores para aplicação em filtros que visam a remoção de ortofosfatos para tratamento terciário de esgotos sendo que em todos os casos a concentração de fósforo no efluente está abaixo do predito pela legislação ambiental para descarga no corpo receptor (ver tabela 1).

Sob o ponto de vista técnico-financeiro, apesar do presente trabalho não aprofundar a discussão, observa-se que o reagente RCS apresenta o menor custo de produção, sem impactar na qualidade do efluente tratado, pois este não é submetido a tratamento térmico como nos casos dos materiais CSA e CSQ. Para o material CSQ, apesar da grande capacidade de remoção de fósforo via precipitação, observa-se uma variação no pH do efluente final, podendo ocasionar custos adicionais para a correção deste parâmetro na estação de tratamento.

3.4.Comparação com outros materiais adsorventes da literatura

A tabela 19 mostra a remoção de ortofosfatos encontrada por outros autores utilizando materiais naturais disponíveis para uso em determinada localidade, materiais que são rejeitos de processos industriais e materiais desenvolvidos.

Analisando a tabela 19, pode-se concluir que comparativamente os materiais provenientes do exoesqueleto de Coral-Sol apresentam uma ótima capacidade de remoção de fósforo. De tal modo, o material tem potencial técnico para ser extraído e utilizado para o tratamento terciário, de forma a contribuir com a retirada da espécie de maneira sustentável e visando reestabelecimento do equilíbrio do ecossistema das localidades afetadas por tal espécie invasora.

Tabela 19 - Remoção de Ortofosfatos por materiais naturais, rejeitos industriais e materiais desenvolvidos.

	Material	Remoção de P (mg P g⁻¹ material)	Fonte
Materiais Naturais	Apatita	4,76	Molle et al. (2005)
	Bauxita	0,612	Drizo et al. (1999)
	Calcário	0,682	Drizo et al. (1999)
	Areias	0,417	Vohla et al. (2009) Pant et al. (2001)
	Areias de conchas	3,5	Sovik & Klove (2005)
	Solos	0,005	Sakadevan & Bavor (1998)
	Zeólitas	2,15	Sakadevan & Bavor (1998)
	<i>Material RCS (Coral -Sol)</i>	3,685	
Rejeitos industriais	Cinzas Voláteis	42,6	Chen et al. (2007)
	Lama vermelha	113,9	Li et al. (2006)
	Escória de Alto-Forno	9,15	Korkusuz et al. (2007)
	Filtra P	2,5	Adam et al. (2005)
Materiais Desenvolvidos	Agregados de Argila Expandida	12	Jensen and Krogstad (2003)
	Filtralite	2,2	Vohla et al. (2011)
	<i>Material CSA (Coral-Sol)</i>	3,7	
	<i>Material CSQ (Coral-Sol)</i>	> 4,5	

Fonte: O AUTOR, 2015.

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas no presente estudo visando a utilização dos materiais de carvão ativado comparativamente aos materiais provenientes do exoesqueleto do Coral-Sol, foram:

Com relação ao Carvão Ativado Comercial (CAC):

- O CAC em pó possui capacidade de remoção de ortofosfatos via processos sortivos de 1797,5 mg de P por Kilograma de material;
- O processo sortivo é predominantemente físico, seguindo o padrão predito pela Isoterma de Langmuir, apresentando uma cinética de pseudo segunda-ordem e apresentando termodinâmica adequada e coerente para processos sortivos;
- Na faixa experimental adotada, o pH foi irrelevante para o processo sortivo;
- O material possui maior afinidade por cátions e material orgânico, e nas condições experimentais do presente trabalho sua superfície apresenta com carga negativa, de modo a diminuir a atração de ânions;
- Em se tratando de remoção de ortofosfatos em efluentes reais, nas condições estipuladas, o material apresentou remoção de $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ de ortofosfatos. No entanto, deve-se levar em conta que o processo foi baseado em um modelo otimizado e a predominância para a ocupação dos sítios é de cátions e compostos orgânicos, dependendo da condição utilizada essa remoção será muito menor;
- O material pode ser utilizado como um material de enchimento para filtros sortivos visando o tratamento terciário de efluentes.

Com relação aos materiais provenientes de Exoesqueleto de Coral-Sol (RCS e CSA):

- Os materiais exoesqueleto bruto de Coral-Sol (RCS) e exoesqueleto de Coral-Sol modificado fisicamente (CSA) são Carbonatos de Cálcio, nas fases cristalina Aragonita e Calcita, respectivamente;
- Não são observadas modificações químicas nos materiais RCS e CSA, após o processo de adsorção, sugerindo uma remoção de ortofosfatos puramente por processos sortivos;

- Os materiais RCS e CSA utilizados apresentaram capacidade elevada para remoção de ortofosfatos via processos sortivos de 3685,0 e 3712,5 mg de P por Kilograma de material, respetivamente;
- Os processos sortivos observados para os materiais RCS e CSA são predominantemente físicos, seguindo o padrão previsto pela Isoterma de Langmuir, apresentando uma cinética de pseudo segunda-ordem e apresentando termodinâmica adequada e coerente para processos sortivos;
- Sugere-se que os ortofosfatos se acoplem em sítios de alto potencial energético de Ca^{2+} , CaHCO_3^+ e CaOH_2^+ presentes na superfície do adsorvente na faixa experimental adotada;
- Os materiais removeram cerca de 100% dos ortofosfatos presentes na amostra de efluente real, possuindo, portanto, grande potencial para aplicação dos materiais em reatores de tratamento terciário visando a remoção de ortofosfatos;
- Do ponto de vista técnico-econômico, o material RCS demonstra ser o mais promissor, pois não necessita de custos energéticos elevados para ser gerado;
- Comparativamente a outros materiais disponíveis na literatura que visam a remoção de ortofosfatos, os materiais RCS e CSA apresentam resultados promissores de remoção;
- Os materiais obtidos podem ser utilizados como fertilizantes na agricultura.

Com relação aos materiais provenientes de Exoesqueleto de Coral-Sol (CSQ):

- O material exoesqueleto de coral-sol modificado quimicamente (CSQ) é um óxido de cálcio;
- Para o material CSQ observa-se a transformação da cal (óxido de cálcio) em portlandita (ao entrar em contato com a água – $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e a posterior transformação após remoção de fósforo, em hidroxiapatita ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$), visto isso, sugere-se que a remoção de fósforo para tal material ocorra via precipitação química.
- O material CSQ apresentou remoção de 99,19% do ortofosfato presente na solução do ensaio de maior proporção de remoção de fósforo por massa de material 4567,5 mg de P por Kilograma de material;

- Segundo o modelo experimental obtido, as variáveis pH e temperatura não tem influência significativa no processo de remoção de fósforo, sendo este, um indício fundamental para a comprovação de um processo de precipitação;
- O material removeu cerca de 100% de remoção de ortofosfato do efluente real;
- Do ponto de vista técnico-econômico, no tocante a tratamento de efluentes, não deve ser utilizado em etapa de tratamento terciário, devido à elevação do pH do efluente. Evitando assim custos adicionais com a correção do mesmo para despejo;
- As sugestões de uso para os materiais obtidos no uso do CSQ são: calagem de solo (Ca), como fertilizantes (hidroxiapatita), na produção de cimentos (portlandita e hidroxiapatita), na medicina (enxertos ósseos - hidroxiapatita);
- Comparativamente a outros materiais, o material CSQ apresenta resultados promissores de remoção de ortofosfatos;

Por fim, recomenda-se, para trabalhos futuros, o uso das constantes obtidas nos estudos físico-químicos para a modelagem de reatores em escala de bancada e a aplicação em escala real, sobretudo em sistemas descentralizados de tratamento de esgotos para pequenos-médios geradores. Espera-se desta forma, estimular a extração do Coral-Sol das águas brasileiras, dando ao material extraído, um uso sustentável e ambientalmente relevante.

REFERÊNCIAS

ADAM, Kinga *et al.* Phosphorous sorption by Filtralite P—small scale box experiment. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 40, n. 6-7, p. 1239–1250, 2005.

ÁDÁM, Kinga *et al.* Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P®—Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering*, v. 29, n. 2, p. 200–208, fev. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092585740600200X>>.

ADÁM, Kinga; KRISTINE SØVIK, Anne; KROGSTAD, Tore. Sorption of phosphorous to Filtralite-P--the effect of different scales. *Water research*, v. 40, n. 6, p. 1143–54, mar. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540600011X>>.

AHMAD, A L; SUMATHI, S; HAMEED, B H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies. *Water research*, v. 39, n. 12, p. 2483–94, jul. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405001296>>.

AKIN, Beril S; UGURLU, Aysenur. The effect of an anoxic zone on biological phosphorus removal by a sequential batch reactor. *Bioresource technology*, v. 94, n. 1, p. 1–7, ago. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403003523>>.

AKRATOS, Christos S.; TSIHRINTZIS, Vassilios A. Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, v. 29, n. 2, p. 173–191, fev. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857406001285>>.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, v. 21, n. 3, p. 285–294, jan. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586600002124>>.

ALTUNDOGAN, H Soner; TUMEN, Fikret. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite II: the activation study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 78, n. 7, p. 824–833, jul. 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.860>>.

ALTUNDOGAN, H Soner; TUMEN, Fikret. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 77, n. 1, p. 77–85, jan. 2002. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.525>>.

ALVARES, Liana *et al.* Adsorção de Íons Fosfato em Óxido de Nióbio Hidratado. *Quim. Nova*, v. 32, n. 5, p. 1206–1211, 2009.

ANNADURAI, Gurusamy; JUANG, Ruey Shin; LEE, Duu Jong. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Advances in Environmental Research*, v. 6, p. 191–198, 2002.

ARIAS, C.A.; DEL BUBBA, M.; BRIX, H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1159–1168, abr. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400003687>>.

AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and interface science*, v. 276, n. 1, p. 47–52, 1 ago. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704003169>>.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C.F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 9, p. 1311–1316, abr. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959202003278>>.

BAX, Nicholas *et al.* Marine invasive alien species: a threat to global biodiversity. *Marine policy*, v. 27, n. 4, p. 313–323, 2003.

BELLIER, Nathalie; CHAZARENC, Florent; COMEAU, Yves. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water research*, v. 40, n. 15, p. 2965–71, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540600306X>>.

BHATNAGAR, Amit; KUMAR, Eva; SILLANPÄÄ, Mika. Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 811–840, jul. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711005845>>.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 493–504, abr. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711001689>>.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2, p. 277–296, 2010.

BOISTELLE, Roland; LOPEZ-VALERO, Isabel. Growth units and nucleation: The case of calcium phosphates. *Journal of Crystal Growth*, v. 102, n. 3, p. 609–617, maio 1990. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002202489090420P>>.

BRAGA, Benedito *et al.* *Introdução à Engenharia Ambiental: o Desafio do Desenvolvimento Sustentável, 2ª edição*. 2ª ed. São Paulo: Editora Pearson, 2005.

BRANCO, S. M. *Hidrologia aplicada a engenharia sanitária*. 3ª Ed. ed. São Paulo: CETESB/ACETESB, 1986.

BRANCO, S. M.; ROCHA, A. A. *Poluição, Proteção e usos múltiplos de represas*. São Paulo: Edgard Blucher, 1979.

BRASIL. *Monitoramento de Fósforo Resolução CONAMA 359/05*. . [S.l.: s.n.], 2010. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1242/RelatFinalFosforo_99RO_25e26ago10.pdf>.

BRIX, Hans; ARIAS, C A; DEL BUBBA, M. Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science & Technology*, v. 44, n. 11-12, p. 47–54, 2001.

BROGOWSKI, Zygmunt; RENMAN, Gunno. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 13, n. 1, p. 15–20, 2004.

CAIRNS, S. *Tubastraea Lesson, 1829*. Disponível em: <<http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=267930>>.

CALOW, P.; PETTS, G. E. *The Rivers Handbook - Vol. 1*. Oxford, United Kingdom: Blackwell Scientific Publishers, 1992.

CASTALDI, Paola *et al.* Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud (a bauxite ore processing waste). *Journal of hazardous materials*, v. 182, n. 1-3, p. 266–72, 15 out. 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20605065>>.

CASTRO, Clovis B; PIRES, Débora O. Brazilian coral reefs: what we already know and what is still missing. *Bulletin of Marine Science*, v. 69, n. 2, p. 357–371, 2001.

CHAO, Iara Regina Soares. *Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água*. 2006. 160 f. Universidade de São Paulo, 2006.

CHEN, Jiangang *et al.* Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *Journal of hazardous materials*, v. 139, n. 2, p. 293–300, 10 jan. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406006753>>.

CHEN, Jiangang *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Journal of colloid and interface science*, v. 300, n. 2, p. 491–7, 15 ago. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706002943>>. CHEREMISINOFF, Paul N.; ELLERBUSCH, Fred. *Carbon adsorption handbook*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1978.

CHEUNG, W H; SZETO, Y S; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource technology*, v. 98, n. 15, p. 2897–904, nov. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005116>>.

CHOWDHURY, Shamik; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in colloid and interface science*, v. 204, p. 35–56, fev. 2014.

COLLINGWOOD, R W. *A survey of eutrophication in Britain and its effects on water supplies*. [S.l.]: Stevenage Laboratory, Water Research Centre, 1977.

CREED, Joel C; DE PAULA, Alline F. Substratum preference during recruitment of two invasive alien corals onto shallow-subtidal tropical rocky shores. *Marine Ecology, Progress Series*, v. 330, p. 101–111, 2007.

DAŁBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, out. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828>>.

DADASHEV, Raykom. *Thermodynamics of Surface Phenomena*. [S.l.]: Cambridge International Science Pub, 2008.

DAS, J *et al.* Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, v. 32, n. 3, p. 252–260, 2006.

DE PAULA, Alline Figueira; CREED, Joel Christopher. Two species of the coral *Tubastraea* (Cnidaria, Scleractinia) in Brazil: a case of accidental introduction. *Bulletin of Marine Science*, v. 74, n. 1, p. 175–183, 2004.

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química nova*, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DEBUSK, Thomas A. *et al.* An investigation of the limits of phosphorus removal in wetlands: a mesocosm study of a shallow periphyton-dominated treatment system. *Ecological Engineering*, v. 23, n. 1, p. 1–14, ago. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857404000795>>.

DOKULIL, Martin T.; TEUBNER, Katrin. Eutrophication and Climate Change: Present Situation and Future Scenarios. In: ANSARI, ABID A. *et al.* (Org.). *Eutrophication: causes, consequences and control*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. p. 1–16. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-90-481-9625-8>>.

DOS SANTOS, Elba Gomes; DE ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez; DA SILVA, Flávio Luiz Honorato. Desempenho de biomassas na adsorcao de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 327, 2007.

DRIZO, A. *et al.* Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Research*, v. 33, n. 17, p. 3595–3602, dez. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499000822>>.

DRIZO, Aleksandra *et al.* Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water research*, v. 40, n. 8, p. 1547–54, maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540600087X>>.

DROGUETT, S. *Elementos de Catalisis Heterogênea*. Serie de Q ed.[S.l.]: Secretaria General de La Organizacion de Los Estados Americanos, 1983.

DROSTE, Ronald L. *Theory and practice of water and wastewater treatment*. Hoboken, N.J.: John Wiley and Sons, Inc., 1997.

ECKENFELDER JR, W. *Industrial Water Pollution Control*. 2nd Editio ed.New York: McGraw Hill, 1989.

ELIBOL, Murat. Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 667–673, 2002.

ESTEVEZ, F A. *Fundamentos de Limnologia*. 2 ed. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1988.

FARAHBAKSHAZAD, Neda; MORRISON, G. Phosphorus removal in a vertical upflow constructed wetland system. *Water Science & Technology*, v. 48, n. 5, p. 43–50, 2003.

FLOOD, H.; FÖRLAND, T. The acidic and basic properties of oxides. *Acta Chem. Scand*, v. 1, p. 592–604, 1947.

FU, Jianwei *et al.* Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 259, p. 53–61, jan. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714010055>>.

FULAZZAKY, Mohamad Ali *et al.* Adsorption of phosphate from domestic wastewater treatment plant effluent onto the laterites in a hydrodynamic column. *Chemical Engineering Journal*, v. 258, p. 10–17, dez. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714009875>>.

GENZ, Arne; KORNMÜLLER, Anja; JEKEL, Martin. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water research*, v. 38, n. 16, p. 3523–3530, 2004.

GIESLER, Reiner *et al.* Phosphate sorption in aluminum-and iron-rich humus soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 69, n. 1, p. 77–86, 2005.

GONÇALVES JÚNIOR, Affonso Celso; SELZLEIN, Claudemir; NACKE, Herbert. Uso de biomassa seca de aguapé (Eichornia crassipes) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 31, n. 1, p. 103–108, 28 abr. 2009. Disponível em: <<http://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/3166>>.

GRNEBERG, B; KERN, Jürgen. Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science & Technology*, v. 44, n. 11-12, p. 69–75, 2001.

GUPTA, Arup Sen; ZHAO, Dongye. *Selective Removal Of Phosphates and Chromates From Contaminated Water By Ion Exchange*. . Estados Unidos: [s.n.], 2000

GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J.M.; RIBEIRO CARROTT, M. M.L. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 10, p. 783–842, 9 out. 2009. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380801977610#.VRLgs_nF-Sp>.

GUSTAFSSON, Jon Petter *et al.* Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water research*, v. 42, n. 1-2, p. 189–97, jan. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407004411>>.

HALIKIA, I *et al.* Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. *The European Journal of Mineral Processing And Environmental Protection*, v. 1, n. 2, p. 89–102, 2001.

HAN, Runping *et al.* Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n. 4, p. 1140–1149, 17 mar. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709006122>>.

HARPER, David. *Eutrophication of Freshwaters*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-3082-0>>.

HARRIS, T Z; MAEHLUM, T. Nitrogen removal in light-weight aggregate pretreatment filter columns and mesocosm wetlands. *Computational Mechanics Inc*, 2003., p. 273–298, 2003.

HARTIKAINEN, Helinä. Relationship between phosphorus intensity and capacity parameters in Finnish mineral soils, 2: Sorption-desorption isotherms and their relation to soil characteristics [P, Finland]. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland*, n. 54, p. 251–262, 1982.

HE, Sheng-Bing *et al.* Treatment Efficiencies of Constructed Wetlands for Eutrophic Landscape River Water. *Pedosphere*, v. 17, n. 4, p. 522–528, ago. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002016007600629>>.

HEIKKINEN, Kaisa *et al.* Phosphate removal by peat from peat mining drainage water during overland flow wetland treatment. *Journal of environmental quality*, v. 24, n. 4, p. 597–602, 1995.

HEISTAD, Arve *et al.* A high-performance compact filter system treating domestic wastewater. *Ecological Engineering*, v. 28, n. 4, p. 374–379, dez. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857406001303>>.

HILL, Cynthia M *et al.* Designing constructed wetlands to remove phosphorus from barnyard runoff: a comparison of four alternative substrates. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, v. 35, n. 8, p. 1357–1375, 2000.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Copper(II) from Aqueous Solution by Peat. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 158, n. 1, p. 77–97, out. 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:WATE.0000044830.63767.a3>>.

HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>>.

HUGHES, John M *et al.* Phosphates: Geochemical, geobiological, and materials importance. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, v. 48, 2002.

JENSSEN, P D; KROGSTAD, T. Design of constructed wetlands using phosphorus sorbing lightweight aggregate(LWA). *Advances in Ecological Sciences*, v. 11, p. 259–272, 2003.

JEON, C; PARK, J. M. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source. *Water Research*, v. 34, n. 7, p. 2160–2170, 1 maio 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499003838>>.

JOHANSSON, L. Industrial By-Products and Natural Substrata as Phosphorus Sorbents. *Environmental Technology*, v. 20, n. 3, p. 309–316, 11 maio 1999. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332008616822#.VRMtxfnF-So>>.

JOHANSSON, L. *Phosphorus sorption to filter substrates-potential benefits for on-site wastewater treatment*. 1997. Royal Institute of Technology (KTH), 1997.

JOHANSSON WESTHOLM, Lena. Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water research*, v. 40, n. 1, p. 23–36, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405006354>>.

JOKO, Isao. Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method. *Water Sci. Technol*, v. 17, n. 2/3, p. 121, 1984.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. *Tratamento de esgoto doméstico*. 4 ed. ed.Rio de Janeiro: ABES, 2005.

KALAVATHY, Helen M *et al.* Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H₃PO₄ activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM). *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, v. 70, n. 1, p. 35–45, 1 abr. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19155164>>.

KARAGEORGIU, Kostantinos; PASCHALIS, Maximos; ANASTASSAKIS, Georgios N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of hazardous materials*, v. 139, n. 3, p. 447–52, 31 jan. 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16597487>>.

KEMBALL, Charles. Entropy of adsorption. *Adv. Catal*, v. 2, p. 233–250, 1950.

KÕIV, Margit *et al.* The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecological Engineering*, v. 35, n. 2, p. 204–212, fev. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857408000827>>.

KORKUSUZ, E. Asuman; BEKLIOĞLU, Meryem; DEMIRER, Göksel N. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. *Ecological Engineering*, v. 24, n. 3, p. 185–198, fev. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857404001466>>.

KUKIER, U; SUMNER, M E; MILLER, W P. Boron release from fly ash and its uptake by corn. *Journal of environmental quality*, v. 23, n. 3, p. 596–603, 1994.

KUMAR, Eva. *Removal of Anionic Pollutants from Water Using Adsorption Technology*. 2013. 64 f. Linnaeus University, 2013.

KWON, Hyok-Bo *et al.* Recycling waste oyster shells for eutrophication control. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 41, n. 1, p. 75–82, abr. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344903001228>>.

LAGES, Bruno G *et al.* Chemical defenses against generalist fish predators and fouling organisms in two invasive ahermatypic corals in the genus *Tubastraea*. *Marine Ecology*, v. 31, n. 3, p. 473–482, 2010.

LI, Yanzhong *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of hazardous materials*, v. 137, n. 1, p. 374–83, 1 set. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406001427>>.

LIMONS, Rafaela da Silva. *Avaliação do Potencial de Utilização da Macrófita Aquática Seca salvinia sp. no Tratamento de Efluentes de Fecularia*. 2008. 87 f. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

LITO, Patrícia F.; ANICETO, José P. S.; SILVA, Carlos M. Removal of Anionic Pollutants from Waters and Wastewaters and Materials Perspective for Their Selective Sorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 9, p. 6133–6155, 19 out. 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-012-1346-7>>.

LIU, Jianyong *et al.* Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of colloid and interface science*, v. 364, n. 2, p. 490–6, 15 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21937053>>.

LIU, Yu. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 274, n. 1-3, p. 34–36, fev. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705006138>>.

LOGANATHAN, Paripurnanda *et al.* Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 8, p. 847–907, 2014.

MÆHLUM, T. Cold-climate constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v. 32, n. 3, p. 95–101, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0273122395006095>>.

MANAHAN, Stanley E. *Environmental chemistry*. [S.l.]: CRC press, 2010.

MANGWANDI, Chirangano *et al.* Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 2, p. 1123–1130, jun. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343714000839>>.

MANN, R A; BAVOR, H J. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. *Water Science & Technology*, v. 27, n. 1, p. 107–113, 1993.

MANTELATTO, M C *et al.* Range expansion of the invasive corals *Tubastraea coccinea* and *Tubastraea tagusensis* in the Southwest Atlantic. *Coral Reefs*, v. 30, n. 2, p. 397, 2011.

MANTELL, C L. *Adsorption McGraw-Hill*. 2 ed. ed. New York: McGraw-Hill New York, 1951.

MASSCHELEIN, Willy J. Unit processes in drinking water treatment. *Environmental science and pollution control series*. New York: Marcel Dekker Inc., 1992. p. 635.

MAYES, W M *et al.* Wetland treatment at extremes of pH: a review. *The Science of the total environment*, v. 407, n. 13, p. 3944–57, 15 jun. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708006980>>.

MCCABE, W L; SMITH, JC; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7ª Ed. ed. New York: Mc-Graw Hill, 2005.

MCCAFFERTY, E. *Surface Chemistry of Aqueous Corrosion Processes*. Cham: Springer International Publishing, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-15648-4>>.

MEYBECK, Michel. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci*, v. 282, n. 4, p. 401–450, 1982.

MIERZWA, José Carlos *et al.* Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, n. 1, p. 78–87, 2008.

MOLLE, P *et al.* Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v. 51, n. 9, p. 193–204, 2005.

MONTEIRO, Raquel Almeida. *Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas Fibras de Coco*. 2009. 76 f. Universidade de São Paulo, 2009.

MONTGOMERY, Douglas C. *Design and Analysis of Experiments*. [S.l: s.n.], 2001. v. 2. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.9.1343>>.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83–94, jan. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862230300469X>>.

MOTA, F S B; VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. *Rio de Janeiro: ABES*, 2009.

MUSVOTO, E. Integrated chemical “physical processes modelling” II. simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Water Research*, v. 34, n. 6, p. 1868–1880, 1 abr. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499003358>>.

NETTER, R. Flow characteristics of planted soil filters. *Water Science & Technology*, v. 29, n. 4, p. 37–44, 1994.

NIEMINEN, Mika; JARVA, Maija. Phosphorus adsorption by peat from drained mires in southern Finland. *Scandinavian Journal of Forest Research*, v. 11, n. 1-4, p. 321–326, 1996.

NJOKU, V O *et al.* Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. *Australian Journal of Basic & Applied Sciences*, v. 5, n. 5, 2011.

NÓBREGA, Érica Oliveira Da. *Estequiometria e Cinética da Remoção de Fósforo em Sistemas de Lodo Ativado*. 2009. 82 f. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, 2009.

NUNES, José Alves. *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. 4ª Edição ed. Aracajú: J. Andrade, 2014.

OCCHIPINTI-AMBROGI, A; SAVINI, D. Biological invasions as a component of global change in stressed marine ecosystems. *Marine pollution bulletin*, v. 46, n. 5, p. 542–551, 2003.

OLGUN, Asim; ATAR, Necip; WANG, Shaobin. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal*, v. 222, p. 108–119, abr. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713001952>>.

ÖÖVEL, Märt *et al.* Schoolhouse wastewater purification in a LWA-filled hybrid constructed wetland in Estonia. *Ecological Engineering*, v. 29, n. 1, p. 17–26, jan. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857406001492>>.

OZCAN, A Safa; OZCAN, Adnan. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science*, v. 276, n. 1, p. 39–46, 1 ago. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197970400311X>>.

ÖZER, Ayla *et al.* Biosorption of copper(II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of response surface methodology (RSM). *Chemical Engineering Journal*, v. 146, p. 377–387, 2009.

PAN, Yan *et al.* Adsorption removal of COD from wastewater by the activated carbons prepared from sugarcane bagasse. n. 100 mL, p. 20–23, 2011.

PANT, H.K; REDDY, K.R; LEMON, E. Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, v. 17, n. 4, p. 345–355, ago. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857400001348>>.

PEZOTI JUNIOR, Osvaldo *et al.* Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 166–176, 2014.

POULIN, Édith; BLAIS, Jean-François; MERCIER, Guy. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment. *Hydrometallurgy*, v. 92, n. 1-2, p. 16–25, maio 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X0800039X>>.

PROCTOR, D M *et al.* Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 8, p. 1576–1582, 2000.

PUNMIA, Dr. B. C. *et al.* *Waste Water Engineering*. 2nd Edition. New Delhi: Laxmi Publications, 1998. Disponível em: <http://books.google.com.br/books/about/Waste_Water_Engineering.html?id=VmsvcHoq2cgC&pgis=1>.

RODRIGUES, M I; IEMMA, A F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos Casa do Pão Editora*. [S.l.]: Campinas, 2009

ROSETH, Roger. Shell sand: A new filter medium for constructed wetlands and wastewater treatment. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, v. 35, n. 8, p. 1335–1355, 2000.

ROUSE, J J *et al.* Controlled drug delivery to the lung: Influence of hyaluronic acid solution conformation on its adsorption to hydrophobic drug particles. *International journal of pharmaceutics*, v. 330, n. 1-2, p. 175–82, 7 fev. 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17207592>>.

SAKADEVAN, K.; BAVOR, H.J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research*, v. 32, n. 2, p. 393–399, fev. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497002716>>.

SALAS, H.; MARTINO, P. *Metodologias Simplificadas para la Evaluacion de Eutrofizacion em Lagos Calidos Tropicales*. [S.l: s.n.], 2001.

SAMPAIO, Cláudio L S; MIRANDA, Ricardo J; MAIA-NOGUEIRA, Rodrigo. New occurrences of the nonindigenous orange cup corals. *Check List*, v. 8, n. 3, p. 528–530, 2012.

SAWYER, Clair N; MCCARTY, Perry L; PARKIN, Gene F. *Chemistry for environmental engineering*. New York: McGraw-Hill New York, 1994.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008. 93 f. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

SHANNON, Earl E; VERGHESE, K I. Utilization of Aluminized Red Mud Solids (ARMS) for Phosphorus Removal. *Technol. Dev. Rep. EPS (Can. Environ. Prot. Serv.)*, 1975, EPS 4-WP 75-2, 15, 1975.

SHILTON, Andy N *et al.* Phosphorus removal by an “active” slag filter—a decade of full scale experience. *Water research*, v. 40, n. 1, p. 113–8, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405006263>>.

SILVA, Amanda Guilherme Da *et al.* Eleven years of range expansion of two invasive corals (*Tubastraea coccinea* and *Tubastraea tagusensis*) through the southwest Atlantic (Brazil). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 141, p. 9–16, mar. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771414000250>>.

SILVA, Eder Carvalho; BARROS, Francisco. MACROFAUNA BENTÔNICA INTRODUZIDA DO BRASIL: LISTA DE ESPÉCIES MARINHAS E DULCICOLAS E DISTRIBUIÇÃO ATUAL. *Oecologia Australis*, v. 15, n. 2, p. 326–344, 2011.

SMITH, V.H.; TILMAN, G.D.; NEKOLA, J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, v. 100, n. 1-3, p. 179–196, jan. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749199000913>>.

SOBRINHO, Pedro Alem; SAMUDIO, Edgar Manuel Miranda. Estudo sobre remoção biológica de fósforo de esgoto sanitário, através do processo de lodos ativado operado em bateladas. 2000, Rio de Janeiro: ABES, 2000. p. 1–18.

SOUSA, Adriano Freitas De *et al.* Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 143–149, nov. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471201145X>>.

SOUZA, Liliane Gonçalves De. *Estudo da remoção de ânions de águas residuárias, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do tipo Mg-Al-CO₃*. 2008. 132 f. Universidade Federal do rio de Janeiro, 2008.

SØVIK, A.K.; KLØVE, B. Phosphorus retention processes in shell sand filter systems treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, v. 25, n. 2, p. 168–182, ago. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925857405001035>>.

SU, Yu *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Water research*, v. 47, n. 14, p. 5018–26, 15 set. 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23850213>>.

TAVARES, C R G *et al.* Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. 2003, Rio de Janeiro: [s.n.], 2003. p. 24–31.

THORNTON, Jeffrey A *et al.* *Assessment and control of nonpoint source pollution of aquatic ecosystems: a practical approach*. Nashville: Parthenon Publishing Group, 1999.

TUSSEAU-VUILLEMIN, M H. Do food processing industries contribute to the eutrophication of aquatic systems? *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 50, n. 2, p. 143–52, out. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651301920834>>.

TUUTIJÄRVI, T. *Arsenate removal from water by adsorption with magnetic nanoparticles*. 2013. 94 f. Aalto University, Finland, 2013.

UGILT, Helle. *Adsorption of arsenic and phosphate onto the surface of calcite as revealed by batch experiments and surface complexation modelling*. 2011. 40 f. 2011.

VASQUES, A. R. *Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo*. 2008. 153 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

VEGLIÒ, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A.P. Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 6, p. 953–961, jan. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959202002352>>.

VIJAYARAGHAVAN, K; PALANIVELU, K; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource technology*, v. 97, n. 12, p. 1411–9, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240500324X>>.

VOHLA, Christina *et al.* Alternative filter media for phosphorous removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 40, n. 6-7, p. 1251–1264, 2005.

VOHLA, Christina *et al.* Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, v. 37, n. 1, p. 70–89, jan. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925857409002419>>.

VOLESKY, B; HOLAN, Z R. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, v. 11, n. 3, p. 235–50, jan. 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/bp00033a001>>.

WAN NGAH, W S; HANAFIAH, M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, v. 99, n. 10, p. 3935–48, jul. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407005068>>.

WANG, Xia; CHEN, Linlin; GUO, Qingjie. Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, p. 573–581, jan. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714011723>>.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of Sanitary Engineering*, n. 89, p. 31–60, 1963.

WEN, Yuezhong *et al.* Carbonaceous sulfur-containing chitosan–Fe(III): A novel adsorbent for efficient removal of copper (II) from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 259, p. 372–380, jan. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714010651>>.

WETZEL, Robert G. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Third Edit ed. San Diego: Academic Press, 2001. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books/about/Limnology.html?id=v0ZRAAAAMAAJ&pgis=1>>.

WITEK-KROWIAK, Anna; SZAFRAN, Roman G.; MODELSKI, Szymon. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, v. 265, n. 1-3, p. 126–134, jan. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410005400>>.

WOODARD, Frank. *Industrial waste treatment handbook*. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2001.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*,

v. 153, n. 1-3, p. 1-8, nov. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470900312X>>.

YAGI, Shintaro; FUKUSHI, Keisuke. Removal of phosphate from solution by adsorption and precipitation of calcium phosphate onto monohydrocalcite. *Journal of colloid and interface science*, v. 384, n. 1, p. 128-36, 15 out. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979712007084>>.

YAN, Jinying *et al.* Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignituous coal ashes. *Journal of hazardous materials*, v. 148, n. 1-2, p. 395-401, 5 set. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407003068>>.

YANG, Xiaoyan; AL-DURI, Bushra. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, v. 287, n. 1, p. 25-34, 1 jul. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705001037>>.

YOON, Seo-Young *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, p. 341-347, jan. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713012461>>.

YUN, Yeoung-Sang *et al.* Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 21, p. 4353-4358, nov. 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es010866k>>.

ZELMANOV, Grigori; SEMIAT, Raphael. Phosphate removal from aqueous solution by an adsorption ultrafiltration system. *Separation and Purification Technology*, v. 132, p. 487-495, ago. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586614003554>>.

ZHOU, Qiusheng *et al.* Fluoride adsorption from aqueous solution by aluminum alginate particles prepared via electrostatic spinning device. *Chemical Engineering Journal*, v. 256, p. 306-315, nov. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471400850X>>.

ZHU, T *et al.* Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA) -potential filter media in treatment wetlands. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 5, p. 103-108, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122397000589>>.

ZHU, T *et al.* Phosphorus sorption characteristics of a light-weight aggregate. *Water Science & Technology*, v. 48, n. 5, p. 93-100, 2003.

ZILBERMAN, Isaac. *Introdução À Engenharia Ambiental*. 1. ed. Canoas: Editora da ULBRA, 1997. Disponível em: <<https://books.google.com/books?id=wWfJpJXE6u4C&pgis=1>>.