

**Universidade Federal do ABC**  
**Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas**  
**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental**

**Bruna Vieira**

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SUBSTRATO NATURAL VISANDO O  
DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA VERDE PARA O TRATAMENTO  
TERCIÁRIO DE EFLUENTES**

**Santo André – SP**

**2016**

**Bruna Vieira**

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SUBSTRATO NATURAL VISANDO O  
DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA VERDE PARA O TRATAMENTO  
TERCIÁRIO DE EFLUENTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como requisito para obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Helena Gomes Coelho  
Coorientadora: Profa. Dra. Tatiane Araújo de Jesus

**Santo André – SP**

**2016**

Ficha catalográfica elaborada pela biblioteca da Universidade Federal do ABC

Vieira, Bruna

Adsorção de fósforo em substrato natural visando o desenvolvimento de tecnologia verde para o tratamento terciário de efluentes / Bruna Vieira. — 2016.

78 fls. : il.

Orientadora: Lúcia Helena Gomes Coelho  
Coorientadora: Tatiane Araújo de Jesus

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2016.

1. Tratamento terciário de efluentes. 2. Substratos Naturais. 3. Conchas de moluscos. 4. Adsorção de fósforo. I. Coelho, Lúcia Helena Gomes. II. Jesus, Tatiane Araújo de. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2016. IV. Título.

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

Santo André, 06 de junho de 2016.

Assinatura do autor: bre via

Assinatura do orientador: Luci Helva G. Galvão



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Fundação Universidade Federal do ABC  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017  
pgcta@ufabc.edu.br

### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Bruna Vieira, realizada em 14 de março de 2016:

Prof.(a) Dr.(a) **Lucia Helena Gomes Coelho** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Eduardo Lucas Subtil** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Jose Ermirio Ferreira de Moraes** (UNIFESP) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Roseli Frederigi Benassi** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Werner Siegfried Hanisch** (UNIFESP) – Membro Suplente

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus... Agradeço por quem eu sou, onde estou e pelo que virá;

À minha família, pelo apoio em todos os momentos e principalmente nesta fase, onde respeitaram meu cansaço e ansiedade e encorajaram-me com palavras de apoio.

À minha irmã mais velha, Márcia... Minha primeira inspiração de exemplo a seguir.

Ao meu namorado e melhor amigo, Hugo Gajardoni de Lemos, que sempre acreditou no meu potencial e me impulsiona a querer ir cada vez mais longe.

À Profa. Dra Lucia Helena Gomes Coelho por todos os ensinamentos passados, pela confiança em meu trabalho e pela disponibilidade de orientar quando e quantas vezes fossem necessárias.

À Profa. Dra Tatiane Araújo de Jesus, pelo apoio e acompanhamento durante todo o trabalho e pelos direcionamentos essenciais na redação desta dissertação.

Aos coordenadores e professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, pelo empenho e dedicação de todos em fazer do Programa um referencial de excelência e qualidade.

Aos amigos do curso de Ciência e Tecnologia Ambiental pela troca de experiência e conhecimentos adquiridos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil e à Profa. Dra. Ivanise Gaubeur pelas importantes considerações realizadas a respeito do trabalho e pelas sugestões dos passos seguintes, que foram valiosas para a conclusão da pesquisa.

Às colegas Marina Victoretti e Aline Alves Sanchez, pelo fornecimento de amostras de efluentes e à Tatiane Nascimento (Tutti), pela coleta de conchas da represa Billings, materiais que foram de extrema importância para o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Análises Ambientais pelo compartilhamento de espaço, conhecimento e dificuldades.

À UFABC e à CAPES pelo apoio financeiro.

*“Não perca de vista o ponto de partida”*  
*(Santa Clara de Assis)*

## RESUMO

Considerando a situação atual dos recursos hídricos, cuja qualidade vem sendo comprometida pela poluição causada, principalmente, pelo descarte inadequado de efluentes não tratados ou ineficientemente tratados, evidencia-se a necessidade de se criar técnicas e processos que permitam tratar o efluente de modo eficiente, de forma mais econômica e sustentável, cujos resíduos finais sejam de mais fácil disposição ou reutilização, visando a minimização dos impactos ambientais do despejo de efluentes e dos processos de tratamento de águas em si. O presente trabalho avaliou o potencial da utilização de conchas de moluscos (*Venerupis pularstra*) como substrato natural na remoção de fósforo inorgânico dissolvido (ortofosfato) em meio aquoso com vistas ao desenvolvimento de tecnologia de tratamento terciário de efluentes de baixo custo e baixo impacto ambiental. Foram realizados ensaios em batelada que consistiram da adição de 0,5 g a 2,0 g do substrato natural (previamente preparado) em 15 mL de solução de concentração conhecida de fósforo ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) sob agitação em mesa agitadora por períodos de tempo estabelecidos. Foi avaliada a influência dos parâmetros: tempo de detenção hidráulica substrato/solução, pH da solução, quantidade de substrato, granulometria do substrato e velocidade de rotação da mesa agitadora orbital na eficiência de remoção de ortofosfato em amostras sintéticas de concentração conhecida. Todos os parâmetros foram variados no sistema utilizando abordagem univariada e multivariada. Para os testes com abordagem univariada, os resultados de eficiência de remoção de fósforo variaram de 14% a 68%, evidenciando o potencial de adsorção do substrato e a importância dos parâmetros estudados no desempenho do processo. Com a análise destes dados, foi possível fazer um melhor delineamento dos parâmetros e níveis dos parâmetros a serem utilizados nas análises com abordagem multivariada. Os resultados de eficiência de remoção para as análises com abordagem multivariada alcançaram valores entre 50% e 98%, apontando que as condições utilizadas nesta etapa do experimento (parâmetros e níveis) mostraram-se muito mais favoráveis ao processo de adsorção de fósforo pelo substrato. Os testes realizados com materiais de diferentes conchas (lotes e espécies diferentes) apontaram resultados semelhantes nas três amostras estudadas, mantendo eficiência acima de 96%. Por fim, foram realizados ensaios aplicando a técnica em duas diferentes amostras de efluentes provenientes de tratamento secundário (que possui como objetivo a remoção de matéria orgânica do efluente), sendo eles: biorreator de membranas submersas (BRM), com concentração inicial de fósforo ( $C_i$ ) de  $3,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) e lagoas de estabilização ( $C_i = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Obteve-se 91% de eficiência de remoção de fósforo para a amostra do BRM e 86% de



eficiência de remoção para a amostra de lagoas de estabilização. Verificou-se eficiência elevada para remoção de fósforo nestas amostras, entretanto, com resultados abaixo dos encontrados em amostras sintéticas na mesma condição, apontando possíveis interferências das substâncias existentes na matriz do efluente no processo de adsorção.

**Palavras Chaves:** Tratamento terciário de efluentes, Substratos naturais, Conchas de moluscos, Adsorção de fósforo.

## ABSTRACT

Considering the current situation of water resources, whose quality has been compromised by pollution caused mainly by improper disposal of untreated effluents or ineffectively treated, highlights the need to create techniques and processes able to treat effluent, in an efficiently, economically and sustainably way, and its final waste able to be easier disposal or reuse, in order to minimize the environmental impact of the discharge of effluents and water treatment process itself. This present research proposes to evaluate the potential of shellfish shell (*Venerupis pularstra*) as a natural substrate in the removal of inorganic phosphorus (orthophosphate) from water, aiming the development of a low-cost and environmentally friendly tertiary wastewater treatment technology. The first step was the acquisition and preparation of the shellfish shell substrate. After that, laboratory tests were conducted batchwise, using 15ml of aqueous solutions containing 0.5mg/L of phosphorus with addition of the natural substrate (varying mass from 0.5g to 2g) under shaken for a set time. It was evaluated the influence of the parameters: contact time with the substrate and the solution, pH of the solution, amount of substrate mass, the substrate particle size and the rotational speed of the orbital shaker in the efficiency of orthophosphate removal from the synthetic sample of known concentration. All parameters were varied in the system using univariate and multivariate (design of experiments - DOE) approach. For the univariate approach tests, the phosphorus removal efficiency results ranged from 14% to 68%, showing the adsorption of the substrate potential and the importance of the parameters studied on the process performance. The results provided by univariate approach were used to organize a more specific delineation of the parameters and levels to be used in the analysis with multivariate approach. The removal efficiency results for analysis varying parameters with multivariate approach reached values between 50% and 98%, showing that the conditions used in the design of experiment (parameters and levels) proved to be more favorable to the phosphorus adsorption process. The tests with different materials (different lots and species of shellfish) showed similar results in the three samples studied, maintaining the removal efficiency of orthophosphate above 96%. Finally it was held experiments with two samples of effluents from different secondary treatment systems. The efficiency results for removal were 91% for the effluent from the bioreactor of submerged membranes (BRM) and 86% for effluent from secondary treatment from stabilization lagoons. There was high efficiency for removing phosphorus in these samples, however, with results below those found in synthetic samples in

the same condition, pointing out possible interference of substances in the effluent matrix in the adsorption process.

**Key words:** Tertiary wastewater treatment, Natural substrates, Shellfish Shells, Phosphorus removal.

## Lista de Tabela

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Tabela 1</b>  | Caracterização qualitativa entre os principais níveis tróficos .....   | 25 |
| <b>Tabela 2</b>  | Níveis tróficos em rios e reservatórios de acordo com a concentração de fósforo total presente no ambiente .....   | 26 |
| <b>Tabela 3</b>  | Limites aceitáveis de concentração de fósforo total em corpos hídricos segundo sua classe e tipo de ecossistema .....  | 27 |
| <b>Tabela 4</b>  | Descrição dos ensaios em batelada com análise estatística univariada: parâmetros avaliados, níveis de cada parâmetro e as respectivas condições gerais dos experimentos. * Condições fixadas em cada experimento: T = Temperatura ambiente (°C); pH = pH da amostra (após o ajuste adequado); V = velocidade de rotação da mesa agitadora (RPM); Tempo = tempo de contato entre a amostra e substrato (h); M = massa de substrato adicionado à amostra (g); Ø = granulometria do substrato (µm); C = concentração de ortofosfato? na amostra (mg/L) .... | 43 |
| <b>Tabela 5</b>  | Fatores e respectivos níveis utilizados na abordagem multivariada dos ensaios em batelada .....  | 44 |
| <b>Tabela 6</b>  | Condições dos ensaios em batelada com análise multivariada, onde: (-) refere-se ao nível mínimo; (0) ao intermediário e (+) ao nível máximo .  | 45 |
| <b>Tabela 7</b>  | Figuras de mérito referentes à metodologia empregada para determinação das concentrações de ortofosfato .....  | 50 |
| <b>Tabela 8</b>  | Resultados obtidos para os ensaios em batelada para remoção de ortofosfato com análise multivariada. Os resultados de eficiência estão expressos em porcentagem (%) .....  | 57 |
| <b>Tabela 9</b>  | Descrição das amostras utilizadas nos ensaios de variação de conchas de moluscos .....   | 62 |
| <b>Tabela 10</b> | Valores de carbono orgânico total encontrados nos substratos obtidos através das três diferentes amostras de conchas utilizadas .....  | 62 |
| <b>Tabela 11</b> | Métodos e resultados encontrados em artigos e trabalhos em que foram realizadas caracterização de conchas de moluscos (considerando diferentes espécies) .....   | 63 |
| <b>Tabela 12</b> | Valores de capacidade máxima de adsorção encontrados na literatura para diferentes substratos.....   | 67 |
| <b>Tabela 13</b> | Caracterização e resultados de eficiência de remoção de fósforo para as amostras de efluentes analisadas .....   | 68 |
| <b>Tabela 14</b> | Parâmetros para uso de lodos de ETE na agricultura .....   | 70 |

## Lista de Figuras

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Figura 1</b>  | Distribuição das espécies de fósforo em função do pH do meio aquático .....   | 22 |
| <b>Figura 2</b>  | Ciclo do fósforo .....  | 23 |
| <b>Figura 3</b>  | Sistema convencional de tratamento de efluentes .....   | 29 |
| <b>Figura 4</b>  | Diferentes configurações de alagados construídos, onde “a” refere-se a alagados construídos do tipo superfície de água livre, “b” ao fluxo subsuperficial horizontal e “c” ao fluxo subsuperficial vertical .....   | 32 |
| <b>Figura 5</b>  | Fluxograma das etapas experimentais .....   | 37 |
| <b>Figura 6</b>  | Conchas de mariscos da espécie <i>Venerupis pularstra</i> utilizadas no preparo do substrato .....  | 40 |
| <b>Figura 7</b>  | Substratos de diferentes granulometrias obtidos a partir da trituração e peneiramento das conchas de marisco: (a) menor que 200 µm; (b) 200 a 500 µm e (c) 500 a 1000 µm .....  | 40 |
| <b>Figura 8</b>  | Representação esquemática do ensaio de remoção de ortofosfato em batelada .....   | 41 |
| <b>Figura 9</b>  | Curva de calibração para a determinação de ortofosfato por espectrofotometria .....   | 49 |
| <b>Figura 10</b> | Gráficos da eficiência de remoção de ortofosfato? obtidos nos ensaios em batelada com variação dos fatores: pH da solução (a), concentração de ortofosfato (b), massa de substrato (c), velocidade de rotação da mesa agitadora orbital (d), temperatura (e), tempo de contato (f) e granulometria do substrato (g) em abordagem univariada ..... | 52 |
| <b>Figura 11</b> | Resultados dos ensaios de repetitividade realizados na condição ótima de eficiência.....  | 58 |
| <b>Figura 12</b> | Gráfico de análise de efeitos principais para eficiência das variáveis: médias ajustadas dos resultados para pH (a), massa (b), velocidade (c), tempo (d) e granulometria (e) .....   | 59 |
| <b>Figura 13</b> | Interação das variáveis e influência na eficiência de remoção de fósforo  | 61 |
| <b>Figura 14</b> | Eficiência de remoção de fósforo em solução aquosa considerando substratos obtidos através de conchas de 3 diferentes fontes .....  | 63 |
| <b>Figura 15</b> | Isotermas de adsorção obtidas através do modelo Langmuir (a) e Freundlich (b) .....   | 66 |

## Sumário

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO.....  | 15 |
| 1.1   | Justificativa.....   | 18 |
| 1.2   | Objetivo.....  | 20 |
| 1.2.1 | Objetivos Específicos.....   | 20 |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 21 |
| 2.1   | Fósforo.....   | 21 |
| 2.1.1 | Ciclo do Fósforo.....  | 22 |
| 2.2   | Eutrofização.....  | 23 |
| 2.3   | Exigências Legais.....   | 26 |
| 2.4   | Tratamento de Efluentes.....   | 28 |
| 2.4.1 | Técnicas de Tratamento de Efluentes Visando a Remoção de Fósforo.....  | 29 |
| 2.5   | Planejamento de Experimentos e Análise Multivariada.....               | 35 |
| 3     | MATERIAL E MÉTODOS.....  | 37 |
| 3.1   | Materiais Utilizados nos Ensaios e Procedimentos de Preparo.....       | 37 |
| 3.1.1 | Equipamentos.....  | 37 |
| 3.1.2 | Materiais.....   | 38 |
| 3.1.3 | Reagentes.....   | 38 |
| 3.1.4 | Soluções.....  | 38 |
| 3.2   | Obtenção das Conchas de Mariscos e Preparo dos Substratos.....         | 39 |
| 3.3   | Ensaio em Batelada.....  | 40 |
| 3.3.1 | Análise Univariada.....  | 42 |
| 3.3.2 | Análise Multivariada.....  | 43 |
| 3.4   | Variação de Conchas de Moluscos.....                                   | 46 |
| 3.5   | Construção das Isotermas de Adsorção.....                              | 46 |
| 3.6   | Ensaio com Amostras de Efluentes.....                                  | 48 |
| 3.7   | Curva de Calibração e Figuras de Mérito da Metodologia de Análise..... | 48 |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 51 |
| 4.1   | Ensaio em Batelada.....  | 51 |
| 4.1.1 | Análise Univariada.....  | 51 |
| 4.1.2 | Análise Multivariada.....  | 56 |
| 4.2   | Variação das Conchas de Moluscos Para Produção do Substrato.....       | 62 |
| 4.3   | Isotermas de Adsorção.....   | 65 |
| 4.4   | Ensaio com Amostras de Efluentes.....                                  | 67 |
| 4.5   | Possíveis Utilizações Para o Substrato Após Tratamento.....            | 68 |
| 5     | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....  | 71 |
| 6     | PERSPECTIVAS.....  | 72 |
| 7     | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 73 |

# 1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento químico essencial aos seres vivos. Está presente em uma série de moléculas orgânicas, participando assim de processos importantes nos organismos, como a estruturação da membrana celular e no metabolismo e transferência da informação genética (componente de ácidos nucleicos, DNA e RNA). O fósforo também é um relevante elemento na produção industrial, servindo como matéria prima para diversos processos. A maior aplicação se dá na indústria de fertilizantes, mas também possui ampla utilização na fabricação de detergentes, alimentos e bebidas, indústria metalúrgica entre outros (Karageorgiu *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2012).

A principal fonte de fósforo na natureza é a litosfera e sua liberação natural se dá, principalmente, por processos erosivos, onde parte do fosfato é levada à hidrosfera, onde pode sedimentar-se ou ser utilizado pelos organismos. Outra importante contribuição do aporte de fósforo para o meio aquático é através de fontes antrópicas. Dentre elas destacam-se o escoamento superficial de áreas cultivadas, os efluentes industriais e, sobretudo, o lançamento de esgotos domésticos *in natura*.

Estas contribuições antrópicas, em muitos casos, acabam sendo mais importantes do que as contribuições naturais, principalmente, quando o curso hídrico está inserido em uma bacia hidrográfica com elevada densidade demográfica e atividades industriais e/ou agrícolas intensas sem o devido planejamento de ações de saneamento. Neste caso, as altas concentrações de fósforo em corpos d'água podem causar sua poluição e, conseqüentemente, diversos prejuízos ao ecossistema. Dentre os potenciais impactos, destaca-se o processo de eutrofização, que se caracteriza pelo enriquecimento das águas com nutrientes, em ritmo tal que não pode ser compensado pela sua eliminação (consumo e retorno à cadeia alimentar) (Margalef, 2005).

A eutrofização artificial causa uma série de alterações no ecossistema aquático, dentre elas: Aumento da floração de algas, cianobactérias e macrófitas aquáticas; alteração na diversidade das comunidades algais presentes no meio devido à mudança na disponibilidade de nutrientes, podendo ocorrer maior desenvolvimento de espécies potencialmente tóxicas; diminuição de teores de oxigênio dissolvido, tendo como consequência a diminuição da diversidade biológica, uma vez que poucas espécies sobrevivem a condições adversas; presença de sabor e odor desagradável e aumento da turbidez da água devido ao aumento de carga orgânica; liberação de gases como metano, gás sulfídrico, amônia, além dos elementos

ferro, fósforo e manganês devido à decomposição anaeróbia que ocorre no fundo dos corpos hídricos (Braga *et al.*, 2005; Köse & Kivanç, 2011; Yang *et al.*, 2013).

Todas estas alterações impactam na qualidade da água para abastecimento por implicar em aumento no custo do tratamento da água, além de causar risco à saúde pública. Conseqüentemente, a remoção de nutrientes através de técnicas adequadas de tratamento de efluentes se faz necessária para minimizar tais implicações (Braga *et al.*, 2005; Karageorgiu *et al.*, 2007).

O tratamento de efluentes contendo concentrações elevadas de fósforo se dá através de tratamento terciário de efluentes (também chamados de tratamentos avançados), que envolvem majoritariamente processos biológicos e químicos. A precipitação química com sais de metais (sais de ferro, alumínio, cálcio e magnésio) e processos biológicos como lodos ativados, com adaptações ao fluxograma tradicional, sendo essencial a existência de zonas aeróbias e anaeróbias na linha de tratamento, visando maior seletividade para o desenvolvimento de microrganismos acumuladores de fósforo, têm sido muito utilizados, apresentando elevada eficácia na remoção de fósforo elemento. Entretanto, o custo associado à utilização de sais metálicos - e o lodo gerado nesse processo de precipitação química de difícil disposição final - dificultam a aplicação desta metodologia em larga escala (Karageorgiu *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2013).

A busca de alternativas aos métodos convencionais que possuam baixo custo e elevada eficiência impulsionou, nos últimos anos, a pesquisa sobre a utilização de diferentes substratos naturais com vistas à implementação de processos físicos e químicos de adsorção (Vighetti, 2009; Zong *et al.*, 2013).

Os substratos naturais apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos, tais como: ácidos carboxílicos, fenóis e aminas, que podem reter os adsorvatos por complexação, troca iônica e microprecipitação na superfície do adsorvente. Dependendo das características estruturais, esses adsorventes podem ser materiais ricos em celulose, hemicelulose e pectina, servindo para a adsorção de compostos orgânicos (iônicos ou não) por interação hidrofóbica e forças de van der Waals (Dabrowski, 2001). A principal vantagem dos substratos naturais em relação aos materiais sintéticos é que os adsorventes de origem natural são abundantes e muitas vezes não apresentam valor comercial. Desta forma, o material que muitas vezes seriam tratados como resíduos, necessitando de tratamento adequado e recursos para a sua destinação final, passam a ter uma utilidade mais nobre como substratos em processos de adsorção.



Dentre os substratos já testados para a remoção de fósforo por adsorção, encontram-se o alumínio e seus óxidos, ferro e seus óxidos, cinzas, escórias, bauxita, carvão ativado, entre outros (Karageorgiu *et al.*, 2007). Os estudos têm mostrado bons resultados, porém, mais pesquisas são necessárias, principalmente aplicadas, para entender melhor o comportamento de substratos sob condições reais, uma vez que o interesse pela técnica é crescente (Westholm, 2006).

A malacocultura (cultivo de moluscos) é uma categoria de pesca artesanal normalmente exercida por mulheres que se ocupam da coleta de moluscos e/ou crustáceos. Em países que possuem vasto litoral, estas atividades têm ganhado importância para fornecimento de proteína animal, devido aos baixos custos e alta rentabilidade proporcionada. Além disso, essa atividade oferece oportunidade para redução da pobreza e de geração de renda em comunidades costeiras. No mundo, a China lidera a produção de ostras (83% do total mundial), seguido de Peru, Japão, Índia e Estados Unidos. O Brasil ocupa atualmente a 27<sup>a</sup> posição no ranking de países que mais produzem utilizando malacocultura, sendo o Estado de Santa Catarina destaque neste ramo (Costa *et al.*, 2012).

Apesar da importância na economia e na geração de renda, esta atividade causa impactos ambientais devido ao acúmulo dos seus resíduos, os chamado sambaquis. Os principais impactos ambientais da malacocultura são: distúrbios das comunidades naturais de fitoplâncton, deterioração da qualidade da água devido à acumulação de dejetos e introdução de espécies que competem com as já existentes (Silva, 2007; Chierighini *et al.*, 2011).

As conchas dos moluscos são compostas basicamente de carbonato de cálcio, matéria orgânica, traços de manganês, ferro, alumínio, sulfatos e magnésio. O carbonato de cálcio pode ser usado para elevar o pH do solo na agricultura, como matéria prima na fabricação de materiais de construção (ex. cimento e cal) e, até mesmo, como aditivos em rações, para fornecer cálcio e outros minerais nas dietas de animais (Silva, 2007).

Devido à sua estrutura porosa e composição rica em cálcio, o resíduo deste material também tem potencial de utilização para adsorção de fósforo contido em meio aquoso, visto que o cálcio já é utilizado para precipitação química de fósforo em alguns casos, em substituição aos metais comumente utilizados (ferro e alumínio), tendo como principais vantagens o baixo custo e a facilidade de manuseio. Além disso, o lodo gerado no processo será menos tóxico por não utilizar elementos metálicos e os fosfatos de cálcio precipitados, resultantes do processo são de grande interesse comercial da indústria de fertilizantes. (Maroneze *et al.*, 2014).

## 1.1 Justificativa

Tendo em vista o panorama apresentado, verifica-se a real necessidade de se estudar e explorar cada vez mais alternativas sustentáveis que garanta eficiência em tratamento de efluentes pelos seguintes motivos:

- Deficiências nos serviços de esgotamento sanitário no Brasil: Segundo indicadores do IBGE, o serviço abrange apenas 52% da população e quando se fala em tratamento de efluentes, os índices são mais alarmantes: apenas 10% do total de esgotos produzido recebem algum tipo de tratamento, sendo assim, 90% do esgoto produzido no Brasil são despejados in natura nos solos, rios, córregos e nascentes, constituindo-se na maior fonte de degradação do meio ambiente urbano e de proliferação de doenças infecciosas e parasitárias.
- Técnicas atuais: As técnicas disponíveis hoje no mercado para a remoção de fósforo incluem: precipitação química, lodos ativados, troca iônica e cristalização. Estas técnicas têm apresentado bons resultados para a remoção de fósforo, porém, ainda trazem alguns inconvenientes, principalmente devido aos altos custos do processo e dificuldade de operação (Yang *et al.*, 2013).

A técnica proposta neste trabalho já geraram alguns estudos com resultados promissores, entretanto, os estudos são recentes e algumas lacunas são observadas, sendo as principais:

- Os estudos, no geral realizam ensaios em batelada, em escala laboratorial com variação de parâmetros. Os trabalhos pesquisados até o momento utilizam apenas uma abordagem univariada para a variação dos parâmetros, o que limita a quantidade de parâmetros a serem estudados.
- Pesquisas de avaliação de substratos naturais para remoção de poluentes utilizam efluentes sintéticos para realização de ensaios. A utilização de efluentes sintéticos (soluções com concentrações conhecidas de determinada substância) é de extrema importância, principalmente em estudos preliminares, onde busca-se avaliar a efetividade do substrato na adsorção de determinada substância., entretanto, são necessários estudos com efluentes para que se verifique o comportamento dos substratos em condições reais com todos os interferentes que possam existir.

- A indicação de alternativas de recuperação e destinação final para os substratos utilizados nas pesquisas são importante em uma tratativa de solução sustentável, onde busca-se avaliar não só os benefícios ambientais que a técnica de tratamento de efluente trará mas também a análise dos impactos ambientais dessa atividade em outras matrizes e as formas possíveis de minimizá-los.

## 1.2 **Objetivo**

Avaliar o potencial da utilização de conchas de moluscos da espécie *Venerupis pulara* como substrato na adsorção de fósforo inorgânico dissolvido (ortofosfato) em meio aquoso com vistas ao desenvolvimento de tecnologia de tratamento terciário de efluentes doméstico de baixo custo e baixo impacto ambiental.

### 1.2.1 **Objetivos Específicos**

- Verificar o potencial de adsorção de fósforo em substrato de conchas de moluscos trituradas através de ensaios em batelada, com solução de concentração conhecida de fósforo e variação de parâmetros.
- Avaliar a influência e interação de variáveis de interesse do sistema (a saber: pH, tempo de contato entre amostra e o substrato, massa de substrato, granulometria do substrato e velocidade de agitação do sistema em batelada) e, a partir da análise de resultados, identificar os parâmetros que demonstrarem melhores respostas para a remoção de fósforo de amostras sintéticas de concentração conhecida de ortofosfato, utilizando para isso análise multivariada;
- Avaliar a influência da utilização de conchas provenientes de diferentes fontes nos resultados de eficiência de remoção de fósforo;
- Aplicar o sistema em amostras de efluentes domésticos, provenientes de dois diferentes tipos de tratamento;
- Indicar o potencial para reutilização do substrato como fonte de nutrientes para a produção de fertilizantes e para o processo de compostagem.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 *Fósforo*

O fósforo é um elemento químico de número atômico 15 e massa molecular de 30,97 u. O elemento fósforo é um não metal que em sua forma pura é semitransparente, mole, fosforescente (capacidade de emitir luz no escuro) e oxida-se espontaneamente em contato com o ar. O fósforo é o 12º elemento em termos de abundância na crosta terrestre, mas não se encontra em forma livre na natureza devido à sua alta reatividade, sendo comum encontrá-lo na forma de fosfatos em rochas, que podem dissolver-se através de ações do intemperismo, atingindo rios, lagos e mares (Los Alamos National Laboratory, 2015).

Por ser um elemento essencial à vida dos seres vivos, o Fósforo é considerado um macro nutriente. Assim como o carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, o fósforo compõe frações superiores a 1% do peso orgânico seco (p.o.s) dos organismos (Braga *et al.*, 2005).

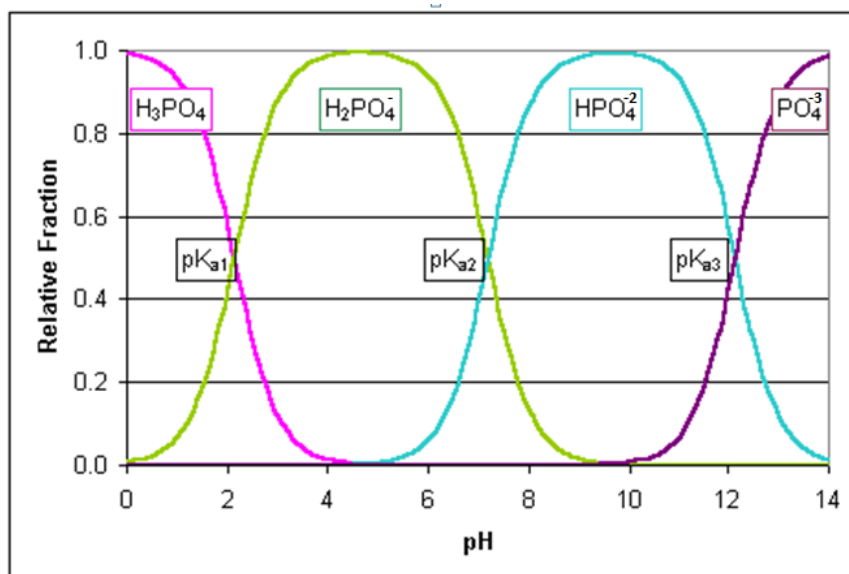
O Fósforo participa de processos fundamentais para os seres vivos, estando presente nas seguintes moléculas orgânicas: adenosina trifosfato, (ATP - responsável pelo armazenamento de energia); fosfolipídios (estruturação da membrana celular); e componentes do ácido nucleico, DNA e RNA (transferência da informação genética) (Esteves, 2011).

O fosfato presente em águas continentais apresenta-se em diferentes formas, das quais podem ser agrupadas da seguinte forma (Esteves, 2011):

- Fosfina (Hidreto de fósforo -  $\text{PH}_3$ ): constituinte volátil que ocorre devido à redução enzimática do fosfato em anaerobiose. Pode ser encontrada em sedimentos anóxicos, ambientes de água doce, várzeas de áreas alagáveis, campos de arroz e em estações de tratamento de esgoto;
- Fósforo total (P - total): refere-se à soma de todas as formas de fósforo presentes no meio aquático. Esta forma é determinada convertendo-se todo o fósforo (dissolvido e particulado), em uma forma inorgânica (ortofosfato);
- Fósforo particulado orgânico (P - Particulado): inclui o fósforo presente nas estruturas celulares dos organismos vivos ou mortos, além das excretas e fezes;
- Fósforo particulado inorgânico (P - Particulado): refere-se ao fosfato adsorvido às partículas, como argila;

- Fósforo dissolvido orgânico (P - Dissolvido): é produzido por organismos vivos ou em decomposição, incluindo compostos como nucleotídeos, coloides orgânicos e ésteres de fosfato de baixo peso molecular;
- Fósforo dissolvido inorgânico (P - Dissolvido): corresponde principalmente ao ortofosfato (P-orto;  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e outros fosfatos ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Na água, o íon fosfato (P-orto), pode estar na forma de diferentes espécies iônicas em função do pH do meio, conforme mostra a Figura 1. Como em águas continentais a faixa de pH mais frequente situa-se entre 5 e 8, as formas iônicas predominantes são  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

**Figura 1** – Distribuição das espécies de fósforo em função do pH do meio aquático.



Fonte: Utah State Universit, 2015.

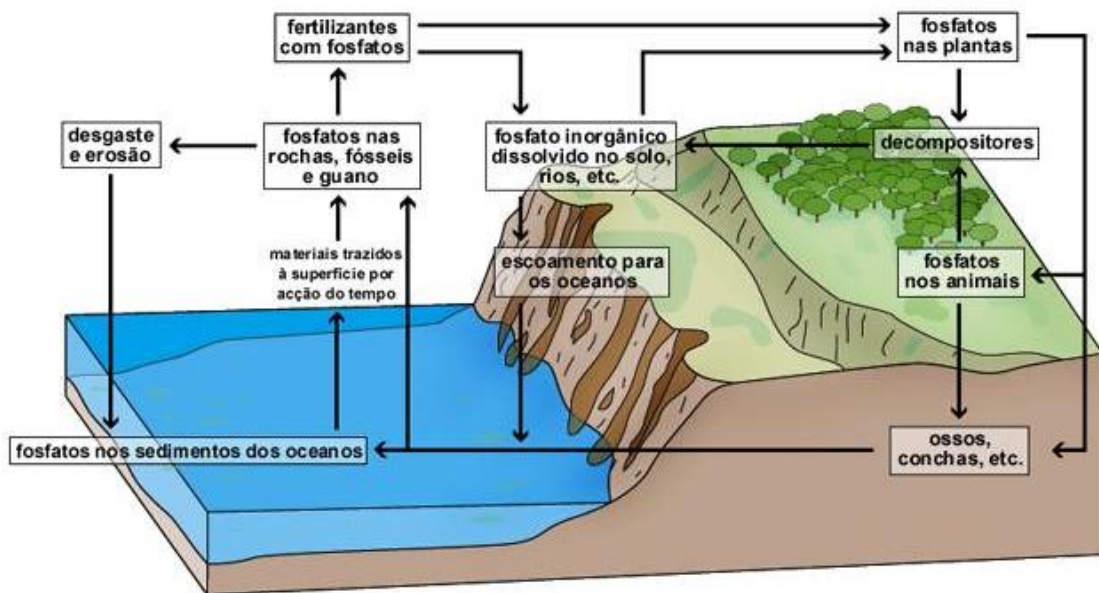
### 2.1.1 Ciclo do Fósforo

O reservatório principal do Fósforo é a litosfera, onde o fosfato está presente nos minerais primários das rochas. Destaca-se, dentre estes minerais, a apatita, que contém 95% do fósforo existente na crosta terrestre. A partir de então, o fosfato pode ser liberado através da desintegração destas rochas pelo intemperismo e carregado pelas águas de escoamento superficial, alcançando os diferentes ecossistemas aquáticos sob as formas solúveis (menos provável) e adsorvidos em argilas (Ydi, 2000).

No solo ou na água, estes fosfatos serão utilizados pelos organismos produtores. No ambiente aquático, principalmente nos oceanos profundos, se o fosfato alcançar o sedimento,

terá poucas chances de voltar ao ciclo, sendo então perdido para os depósitos oceânicos (Ydi, 2000). Uma pequena parcela pode retornar a terra via corrente oceânica e através da atuação das aves marinhas, que, ao excretarem nos solos, trazem novamente o fosfato (adquirido ao longo da cadeia alimentar, através do consumo de peixes) para o meio terrestre (Wetzel, 2001). Quando o depósito de fósforo sedimentado se dá próximo da costa, as chances deste retornar ao ciclo em menor tempo são maiores devido às elevações geológicas. Outra forma de retorno do fósforo ao ciclo é através da reciclagem, em compostos orgânicos, onde o fósforo é assimilado pelos decompositores e transformado em fosfato, sendo novamente utilizado pelos produtores. A principal perda desse processo é relacionada à resistência à decomposição oferecida pelos ossos dos organismos, que são ricos em fósforo (Braga *et. al.*, 2005; Esteves, 2011). A Figura 2 representa esquematicamente as principais transições das espécies de fósforo no ambiente.

**Figura 2** – Ciclo do fósforo no ambiente.



Fonte: Gopixpic, 2015.

## 2.2 Eutrofização

Eutrofização é o termo designado para descrever uma série de ocorrências em ambientes aquáticos devido ao aumento da disponibilidade de nutrientes. Dentre esta, destacam-se: aumento da produtividade, simplificação de comunidades bióticas e redução da capacidade do metabolismo de organismos se adaptarem aos níveis de nutrientes impostos nos

sistemas aquáticos, resultando na diminuição da estabilidade destes ecossistemas (Wetzel, 2001).

Quando acontece naturalmente, a eutrofização é gradual e muito lenta, entretanto, no processo artificial, quando este é acentuado pelas ações antrópicas, há um aumento desordenado na produção de biomassa, impossibilitando a sua incorporação pelo sistema aquático com a mesma velocidade, provocando, assim, um desequilíbrio ecológico (Souza, 1993; Margalef, 2005).

Nutrientes como o nitrogênio e o fósforo são adicionados normalmente no ambiente aquático, através do escoamento superficial e carga proveniente das águas subterrâneas. Entretanto, as atividades humanas intensificam este processo. Fontes tipicamente antropogênicas incluem os esgotos sanitários não tratados e fertilizantes provenientes do uso agrícola (Smol, 2008).

O processo de proliferação excessiva de matéria vegetal é contínuo enquanto existirem nutrientes necessários a esse crescimento. Quando ocorre a falta destes nutrientes, há uma paralização no crescimento e a população vegetal morre. A matéria orgânica morta deposita-se no fundo dos lagos, o que permite o desenvolvimento de organismos heterotróficos, que promovem o consumo excessivo de oxigênio que acaba por se esgotar, dando origem a condições de anaerobiose (Oliveira, 2004).

O conceito de nutriente limitante é aquele que controla a máxima quantidade de biomassa vegetal, sendo o que atinge um valor mínimo antes dos outros. Em razão da eutrofização dos corpos d'água depender principalmente das cargas de nutrientes, a limitação destes implicará no fator proliferação de plantas em um dado ecossistema, que será proporcional à razão de fornecimento do nutriente. Além disso, o controle da eutrofização será associado à restrição da carga deste nutriente limitante para o ecossistema (Wetzel, 2001). Segundo Esteves (2011) e Schindler (2009) na maioria das águas continentais o fósforo é o principal fator limitante de produtividade de biomassa. Além disso, tem sido apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial destes ecossistemas.

As principais consequências da eutrofização são: perda de biodiversidade; alteração no padrão de oxigenação da água; floração de algas, de cianobactérias e de macrófitas aquáticas; restrição aos usos da água; efeitos sobre a saúde humana e aumento dos custos para o tratamento de água (Braga *et al*, 2005).

Considerando a importância determinante das concentrações de nutrientes nas características dos sistemas aquáticos, muitos estudiosos da área categorizam lagos de acordo com sua concentração de nutrientes (principalmente fósforo, mas também se utiliza nitrogênio



e outros elementos) e biomassa algal, que é frequentemente estimada pela concentração de clorofila-a (Smol, 2008).

Uma importante forma de classificação é através do Índice de Estado Trófico (IET), que promove o agrupamento de dados, visando orientar a tomada de decisões e auxiliar na gestão de recursos hídricos. Esse índice fornece uma visão sobre como nutrientes, disponibilidade de luz e outros fatores estimulam o desenvolvimento da biomassa de algas e contribuem para o aumento das condições de enriquecimento de sistemas aquáticos. Segundo Smol (2008), sistemas aquáticos com baixa concentração de nutriente limitante e produção primária são classificados como oligotróficos, enquanto alta concentração de nutriente limitante e produção primária refere-se a ambientes eutróficos e a situação intermediária se classifica como mesotrófico.

Há também níveis tróficos intermediários aos citados anteriormente, que são utilizados para caracterizar os corpos d'água com maior particularidade, classificando-os em: ultraoligotrófico, oligomesotrófico, mesoeutrófico, eutrófico e hipereutrófico (Von Sperling, 2005), conforme pode ser observado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Caracterização qualitativa entre os principais níveis tróficos.

| Item                                    | Níveis tróficos      |                      |                                     |   |   |
|---|----------------------|----------------------|-------------------------------------|---|---|
|   | Ultraoligotrófico    | Oligotrófico         | Mesotrófico                         | Eutrófico                               | Hipereutrófico                                  |
| Biomassa                                | Bastante baixa       | Reduzida             | Média                               | Alta                                    | Bastante alta                                   |
| Fração de algas verdes e/ou cianofíceas | Baixa                | Baixa                | Variável                            | Alta                                    | Bastante alta                                   |
| Macrófitas                              | Baixa ou ausente     | Baixa                | Variável                            | Alta ou baixa                           | Baixa   |
| Dinâmica de produção                    | Bastante baixa       | Baixa                | Média                               | Alta                                    | Alta, instável                                  |
| Dinâmica de oxigênio na camada superior | Normalmente saturado | Normalmente saturado | Variável em torno da supersaturação | Frequentemente supersaturado            | Bastante instável, de supersaturação à ausência |
| Dinâmica de oxigênio na camada inferior | Normalmente saturado | Normalmente saturado | Variável abaixo da saturação        | Abaixo da saturação à completa ausência | Bastante instável, de supersaturação à ausência |
| Prejuízo aos usos múltiplos             | Baixo                | Baixo                | Variável                            | Alto                                    | Bastante alto                                   |

**Fonte:** Von Spelling, 2005 (adaptado).

Considerando o fósforo como elemento limitante para a ocorrência da eutrofização artificial, o nível trófico de rios e reservatórios pode ser relacionado com as concentrações de fósforo total, para ambientes lênticos (lagos, lagoas, represas) e lóticos (rios, nascentes, ribeiras, riachos), conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Níveis tróficos em rios e reservatórios de acordo com a concentração de fósforo total presente no ambiente.

| Nível                    | Ambientes<br>lênticos     | Ambientes<br>lóticos      |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                          | P <sub>total</sub> (mg/L) | P <sub>total</sub> (mg/L) |
| <b>Ultraoligotrófico</b> | <0,008                    | <0,013                    |
| <b>Oligotrófico</b>      | 0,008 - 0,019             | 0,013 - 0,035             |
| <b>Mesotrófico</b>       | 0,019 - 0,052             | 0,035 - 0,137             |
| <b>Eutrófico</b>         | 0,052 - 0,120             | 0,137 - 0,296             |
| <b>Supereutrófico</b>    | 0,120 - 0,233             | 0,296 - 0,640             |
| <b>Hipereutrófico</b>    | > 0,233                   | > 0,640                   |

Fonte: CETESB, 2015.

No nível hipereutrófico, é observado um aumento excessivo da biomassa aquática (algas e macrófitas majoritariamente), ocasionando, como mencionado anteriormente, o desequilíbrio do ecossistema. Pelas questões apresentadas, o fósforo tornou-se um importante componente no Índice de Qualidade de Águas (IQA). O IQA é um índice utilizado para avaliar a qualidade da água bruta visando seu uso para abastecimento público, após tratamento. O índice é calculado a partir dos dados de nove parâmetros de qualidade de água e seus respectivos pesos, que foram fixados em função de sua importância e influência na qualidade de água (ANA, 2015).

### 2.3 Exigências Legais

Os principais textos legais no Brasil, de natureza federal, indicativos de padrão de qualidade dos corpos hídricos são:

- Resolução Federal CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente – nº 357, publicada em 17 de março de 2005, que define padrões a se manter nos corpos d'água e classifica as águas doces em: classe especial, classe 1, classe 2 e classe 3 (Brasil, 2005). Cada classe refere-se a uma qualidade mais ou menos elevada e por isso destina-se a usos mais exigentes (maior

qualidade ou menos exigentes). Para se manter a classificação, são definidos padrões de qualidades diferentes para cada classe. Em relação à concentração de fósforo, os valores são apresentados na tabela 3.

**Tabela 3** – Limites Aceitáveis de concentração de fósforo total em corpos hídricos segundo sua classe e tipo de ecossistema

| Classes         | Limites aceitáveis para fósforo (mg L <sup>-1</sup> ) |                        |                 |
|-----------------|---|------------------------|-----------------|
|                 | Ambiente Léntico                                      | Ambiente Intermediário | Ambiente Lótico |
| <b>Especial</b> | Condições idênticas as naturais                       |                        |                 |
| <b>1</b>        | 0,020   | 0,025                  | 0,1             |
| <b>2</b>        | 0,030   | 0,050                  | -               |
| <b>3</b>        | -   | -                      | -               |

**Fonte** – Resolução CONAMA n° 357 (Brasil, 2005).

- Resolução Federal CONAMA n° 430 de 2011, que define os padrões de lançamento de efluentes. Em relação aos limites de fósforo, o artigo 17 da resolução define que “o órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público” (Brasil, 2011).

No Estado de São Paulo, a Lei estadual 997 de 1976, regulamentada pelo decreto 8.468 de 1976, que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente, aborda nos artigos 18 e 19 o lançamento de efluentes, sendo no artigo 18 referente ao lançamento diretamente em corpos hídricos e no artigo 19 ao que se refere ao lançamento em sistema público de esgoto (SÃO PAULO, 1976). Valores para fósforo não são fixados nesta legislação, porém o inciso VII do artigo 18 dá abertura para que o órgão ambiental do Estado de São Paulo, a CETESB, estabeleça limites para outras substâncias além das listadas no artigo, que venham ser potencialmente prejudiciais.

Observa-se com esta análise que no Brasil o enfoque se dá mais nos padrões de qualidade dos corpos d'água, não havendo valores limites de concentração de fósforo na fonte de poluição, ou seja, nos efluentes lançados nos corpos hídricos. Em muitos países há uma regulamentação para valores máximos de fósforo permitido em efluentes, como na China, onde os valores estipulados pela Agência Nacional de Proteção Ambiental são de 0,5 a 1 mg L<sup>-1</sup> (Chen *et al.*, 2013). Nos Estados Unidos os padrões de lançamento para fósforo variam de 0,4 a 2 mg L<sup>-1</sup> e os valores são determinados através de estudos a partir da carga mássica permitida de nutrientes para os diferentes ambientes. Já na Europa, de acordo com a diretiva

geral, os valores máximos para lançamento de fósforo variam de 1 a 2 mg L<sup>-1</sup> de acordo com a população local (Chao, 2006).

## **2.4 Tratamento de Efluentes**

Segundo a norma brasileira NBR ISO 24511 (ABNT, 2013), o esgoto pode ser definido como “águas provenientes de qualquer combinação de atividades domésticas, industriais ou comerciais, de escoamento superficial e de eventuais águas de infiltração, podendo incluir águas pluviais drenadas que serão lançadas no meio ambiente ou no sistema de esgoto” sendo cada uma destas parcelas definidas pela mesma norma da seguinte maneira (ABNT, 1986):

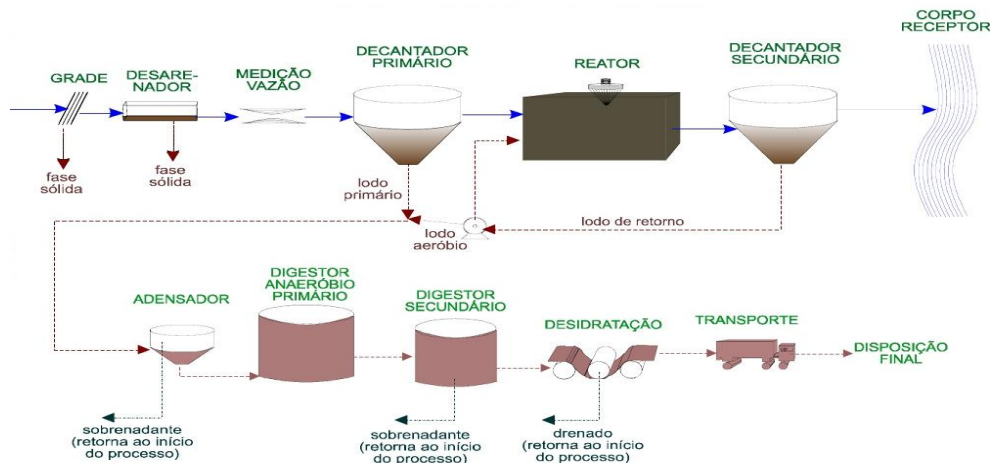
- Esgoto doméstico: despejo líquido resultante do uso de água para higiene e necessidades fisiológicas humanas;
- Esgoto industrial: despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos;
- Água de infiltração: água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações;
- Contribuição pluvial: parcela do deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto sanitário.

Os esgotos domésticos contêm aproximadamente 99,9% de água. A fração restante inclui sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, bem como microrganismos. Devido a esta fração de 0,1% que há necessidade de se tratar os esgotos (Von Sperling, 2005).

Os níveis de tratamento de efluentes podem ser classificados considerando os materiais que se deseja remover da água em tratamento preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar objetiva apenas a remoção de sólidos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa a remoção de sólidos sedimentáveis e, por consequência, remove também parte da matéria orgânica. No tratamento secundário predomina-se a remoção de matéria orgânica e, eventualmente, nutrientes (Nitrogênio e Fósforo) e, neste nível, utilizam-se principalmente mecanismos biológicos. O tratamento terciário será aquele que objetiva a remoção de poluentes específicos (incluindo tóxicos e materiais não biodegradáveis), assim como a remoção complementar de poluentes (principalmente os nutrientes nitrogênio e fósforo) não suficientemente removidos no tratamento secundário onde podem ser empregados processos físicos, químicos ou biológicos (Von Sperling, 2005).

O fluxograma a seguir (Figura 3) apresenta as etapas em um sistema convencional de tratamento de efluentes. Ressalta-se, entretanto, que um sistema de tratamento de efluentes possibilita diferentes configurações em relação às técnicas utilizadas em cada etapa, dependendo essencialmente das características do efluente a ser tratado e da disponibilidade de recursos e área de implantação.

**Figura 3** – Sistema convencional de tratamento de efluentes.



Fonte: Von Sperling, 2005.

## 2.4.1 Técnicas de Tratamento de Efluentes Visando a Remoção de Fósforo

A seguir serão apresentadas as principais técnicas utilizadas para remoção de fósforo de efluentes.

### 2.4.1.1 Precipitação Química

O método de precipitação química (também conhecido como cristalização) em efluentes envolve a adição de um sal de um metal bivalente ou trivalente, causando a precipitação de um fosfato de metal insolúvel, que é separado por sedimentação, na forma de um ortofosfato de metal (Rittmann *et al.*, 2011). A técnica possui como principais vantagens a sua flexibilidade de aplicação, agilidade do processo, facilidade de controle operacional e tolerância a compostos biologicamente tóxicos. Embora seja a técnica mais empregada na indústria atualmente, a alta demanda por insumos químicos e a produção de lodo com alta concentração de metais pesados encarecem o processo (Maroneze *et al.*, 2014).

Em geral, o sulfato de alumínio é considerado o melhor precipitante, seguido de ferro (III), ferro (II), cálcio e magnésio. O ferro e o alumínio têm sido os sais mais utilizados para a precipitação de fósforo, em virtude do custo e eficiência de remoção (cerca de 95%) (Yeoman *et al.*, 1988). Entretanto, o lodo gerado dificilmente poderá ser reutilizado, e o destino mais comum são os aterros sanitários. Já os sais de cálcio e magnésio surgem como alternativa por possuírem também baixo custo de aquisição, além de facilidade de manuseio. Afora a remoção de fósforo, o cálcio pode ainda atuar na clarificação do efluente. Outra vantagem no uso do cálcio e magnésio como agente precipitante de fósforo é o interesse nos fosfatos de cálcio e magnésio precipitados para uso na agricultura como fertilizantes. Embora alguns resultados mostrem eficiência de até 95% de remoção de fósforo para a técnica de precipitação com cálcio, este, em geral, ainda apresenta valores de eficiência de remoção menores do que os obtidos para alumínio e ferro, considerando as mesmas condições. Similarmente ao cálcio, o magnésio também apresenta valores de eficiência de remoção inferiores aos de ferro e alumínio (Maroneze *et al.*, 2014).

#### **2.4.1.2 Remoção Biológica em Excesso de Fósforo**

Esta técnica, que em inglês é denominada “*Enhanced Biological Phosphorus Removal - EBPR*” consiste no uso de bactérias de um grupo específico chamado de organismos acumuladores de fosfato (PAO, do inglês: *Phosphate Accumulating Organisms*), para a remoção do fósforo de efluentes onde o elemento é armazenado como fosfato polimerizado dentro da biomassa heterotrófica, que se alterna em condições aeróbias e anaeróbias (Rittmann *et al.*, 2011). Esta alternância de disponibilidade de oxigênio fará com que os microrganismos utilizem mais fósforo que o requerido em condições normais, considerando que, primeiramente, sob condições aeróbias, os microrganismos consumirão matéria orgânica facilmente biodegradável, armazenando energia na forma de polihidroxialcanoatos intracelulares (PHAs), simultaneamente à liberação de fosfato para o efluente. Em seguida, sob condições anaeróbias, os PHAs serão utilizados para produzir energia para a captação de fosfato, reposição de glicogênio e crescimento celular, resultando na conversão do fosfato presente no efluente em biomassa microbiana. A quantidade de fósforo absorvido pelos organismos é superior à quantidade liberada aerobiamente na primeira etapa, resultando então na bioconversão do fósforo diluído no efluente para uma forma mais concentrada nos agregados microbianos (Maroneze *et al.*, 2014). Esta técnica é comumente empregada no

tratamento de esgoto doméstico, já que a concentração de matéria orgânica será suficientemente alta para permitir a síntese adequada de biomassa (Rittmann *et al.*, 2011).

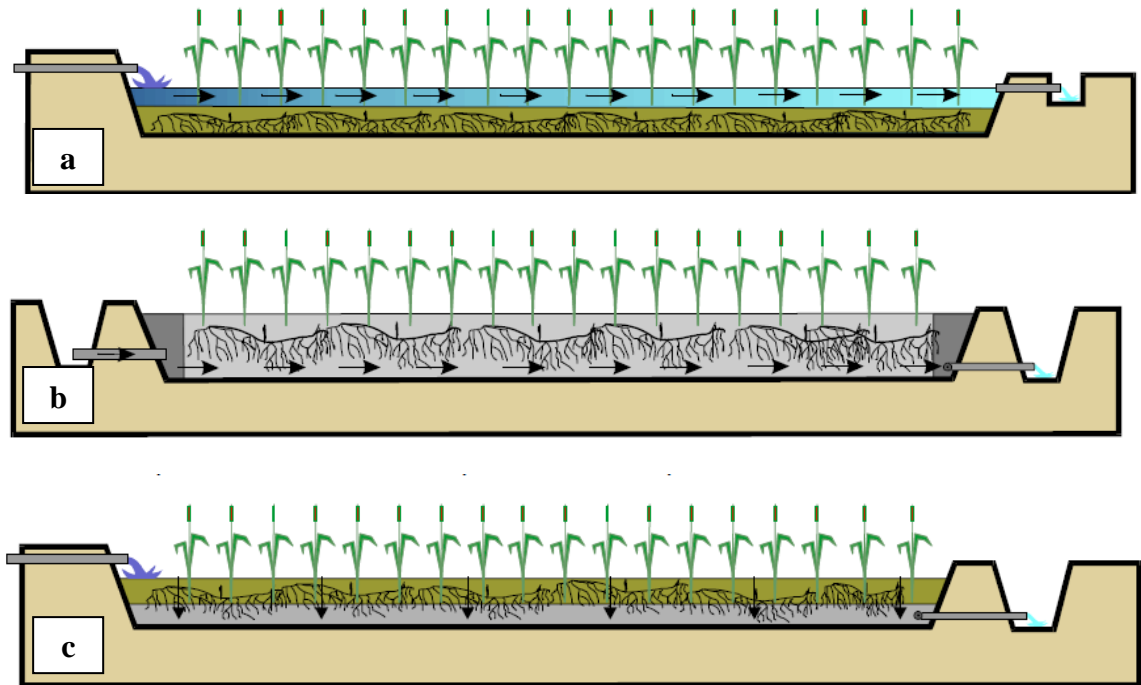
Como resultado deste processo tem-se elevados volumes de lodo, rico em fósforo e matéria orgânica. As principais formas de recuperação e reuso destes resíduos são: aplicação direta de biossólidos no solo como fertilizante, liberação do fósforo do lodo por métodos biológicos seguido de métodos químicos (precipitação) ou adsorção e liberação do fósforo do lodo por métodos termoquímicos, seguido por utilização dos resíduos ou ainda passando por um tratamento adicional para a recuperação (Yuan *et al.*, 2012).

#### **2.4.1.3 Remoção de Fósforo Pelo Uso de Macrófitas – Constructed Wetlands**

*Constructed Wetlands* (alagados construídos) são ambientes projetados para imitar um ambiente alagado natural para o tratamento de efluentes. Estes sistemas, compostos principalmente por vegetação (macrófitas), solos, microrganismos e água, utilizam um complexo processo que envolve mecanismos físicos, químicos e biológicos para remover vários contaminantes do efluente. Esta técnica se destaca sendo considerada uma tecnologia verde, pois, além do baixo custo de implantação e baixo consumo de energia, utiliza elementos naturais. Após o uso na remoção dos poluentes, os produtos obtidos, como biomassa de pós-colheita, possuem alto potencial de reutilização (Wu *et al.*, 2015).

As *wetlands* construídas podem ser classificadas em dois tipos, de acordo com a sua hidrologia: Superfície de Água Livre (*Free Water Surface – FWS*), que são mais similares às zonas úmidas naturais, com fluxo raso de águas residuárias sobre os substratos saturados e; Fluxo Subsuperficial (*Subsurface Flow – SSF*), que podem ser classificadas quanto ao sentido do fluxo como horizontal e vertical, onde as águas residuárias fluem através do substrato que suporta o crescimento das plantas (Wu *et al.*, 2015), conforme ilustrado na Figura 4.

**Figura 4** – Diferentes configurações de alagados construídos, onde “a” refere-se a alagados construídos do tipo superfície de água livre, “b” ao fluxo subsuperficial horizontal e “c” ao fluxo subsuperficial vertical.



**Fonte:** Tshako, 2015.

Estudos sobre o potencial de utilização de macrófitas no tratamento de efluentes, especialmente para a remoção de nutrientes, vêm sendo conduzidos por vários autores, obtendo-se resultados satisfatórios (Xu & Shen, 2011; Mohedano *et al.*, 2012). Xu e Shen (2011) demonstraram o potencial de *Spirodela oligorrhiza* para remoção de fósforo de efluentes de dejetos suínos, obtendo remoções de até 89,4% do elemento. Mohedano *et al.* (2012) relataram o excelente desempenho da *Lemna valdiviana* na remoção de nutrientes a partir de resíduos de aquicultura, com eficiência de remoção de fósforo de 94%.

Apesar do elevado desempenho, as tecnologias envolvendo macrófitas requerem um rigoroso manejo e monitoramento dos sistemas, principalmente no que diz respeito à constante remoção da biomassa, pois, com o envelhecimento e morte das folhas, os nutrientes absorvidos podem retornar a coluna d'água (Maroneze *et al.*, 2014).

#### **2.4.1.4 Remoção de Fósforo Através de Adsorção**

O processo de adsorção refere-se à transferência de um soluto em fase líquida para um adsorvente em fase sólida (Rittmann *et al.*, 2011). O mecanismo de remoção está baseado no



desequilíbrio das forças de atração, que são responsáveis pela adsorção. Desta forma, a adsorção física pode ocorrer a partir das interações de van der Waals e a adsorção química, através de ligações entre a molécula de adsorvente e a espécie adsorvida (Dabrowski, 2001).

A técnica de adsorção já é utilizada em processos de tratamento de efluentes desde 1950, com adição de carvão ativado durante o processo de coagulação, seguido de remoção por sedimentação e filtração; e, desde então, a técnica de adsorção vem sendo utilizada para o tratamento de água e efluentes, utilizando uma variada gama de adsorventes (Rittmann *et al.*, 2011). Segundo Ali *et al.* (2012), os materiais utilizados para adsorção podem ser de origem orgânica natural, ou seja, materiais com alto teor de carbono, como plantas, animais, resíduos de frutas, casca de arroz, algas, musgo de turfa, queratina etc.; orgânica industrial, como produtos e subprodutos de indústrias de petróleo, fertilizantes, papel e celulose; e inorgânica, como: solo, argila, minérios, rochas, zeólitas e óxidos e hidróxidos de metais.

Com os avanços da tecnologia de adsorção, também se iniciaram a busca de alternativas de mais baixo custo para utilização como adsorventes, visto que alguns destes materiais apresentam custo elevado. Neste sentido, resíduos agrícolas, materiais marinhos, solos e subprodutos industriais vêm sendo amplamente estudados para adsorção de metais, compostos orgânicos não biodegradáveis e fósforo, em substituição aos substratos convencionalmente utilizados (Ali *et al.*, 2012).

A vantagem do uso de resíduos e subprodutos para a adsorção é a possibilidade de usos mais nobres a materiais que comumente seriam descartados em aterros sanitários. Após a utilização, estes materiais, que em sua maioria constituem-se de compostos orgânicos, com a carga adicional de fósforo devido ao processo de adsorção, possuem ainda elevado potencial de reutilização como componentes em fertilizantes e compostagem.

Os desempenhos desses materiais são elevados, apresentando, geralmente, eficiência de remoção na ordem de 90%. Além disso, considera-se o processo de adsorção uma técnica simples e de fácil operação. Os equipamentos para a adsorção consistem, normalmente, em colunas de leitos recheado, operados em regime hidráulico de fluxo pistonado (Maroneze *et al.*, 2014).

Os materiais mais utilizados para adsorção de fósforo são: minerais e rochas como areia dolomita, zeólitas, bauxita, solos, sedimentos marinhos, subprodutos industriais, materiais à base de ferro, entre outros (Westholm, 2006).

Köse & Kivanç (2011) estudaram a remoção de fósforo de soluções aquosas utilizando resíduos de casca de ovos calcinada. Os resultados mostraram remoção superior a 99% de fósforo nas condições otimizadas de adsorção. A elevada capacidade de remoção de fósforo

pela casca de ovo calcinada está relacionada com a presença de mesoporos na área superficial desse material.

Karageorgiu *et al.* (2006) avaliaram o uso de calcita como substrato natural para a remoção de fósforo de soluções aquosas. Os resultados evidenciaram a influência do pH na remoção de fósforo, a qual mostrou-se mais eficiente em meios mais alcalinos. A utilização de calcita como substrato natural mostrou-se uma alternativa eficiente para a remoção de fósforo e de baixo impacto ambiental, já que os subprodutos na adsorção podem ainda ser utilizados como fertilizante para solos ácidos.

Wajima & Rakovan (2013) avaliaram a utilização de lodo de papel calcinado (proveniente do processo de fabricação de papel reciclado) para a remoção de fósforo da água. O substrato natural mostrou-se eficiente e seletivo para a remoção do elemento. Além disso, também foi observada a influência do pH na eficiência da remoção, indicando que a condição ótima para remoção do elemento é em meio extremamente básico. Em relação ao tempo de contato, a eficiência na remoção do fósforo tende a aumentar rapidamente, estabelecendo o equilíbrio a partir de 60 minutos.

No trabalho conduzido por Chen *et al.* (2013) foi utilizado um biomaterial cerâmico, sintetizado com conchas de vieiras para remoção de fósforo da água. Foram analisados parâmetros como tempo de contato, concentração de fósforo, pH, coexistência de íons e temperatura. Os resultados levaram à capacidade máxima de adsorção de 13,6 mgP/g de substrato. Verificou-se que os resultados se mantêm eficientes em uma larga escala de pH (2,6 a 12) e íons como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  inibiram consideravelmente o processo de sorção.

Oladoja *et al.* (2012), realizaram em sua pesquisa a intercalação de resíduos de cascas de genópodes (molusco) em argila para a síntese de substrato visando a remoção de fósforo em soluções. Os experimentos foram conduzidos em batelada com rotação de 200 RPM e tempo de duas horas onde variou-se valores de pH (entre 2 e 10), concentração inicial de fósforo e presença de ânions. Os resultados obtidos variaram entre 23 e 57 mg/g de capacidade máxima de adsorção pelo substrato estudado. Verificou-se redução na capacidade de adsorção, ou seja, menor eficiência na remoção de fósforo com o aumento do pH da solução (valores abaixo de 25mg/g para pH com valores acima de 7) e aumento na capacidade de adsorção com aumento na concentração de outros íons ( $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ ), com valores acima de 50 mg/g para amostras com 2 a 5% de concentração inicial destes sais. O que foi levantado nos estudos é que presença dos anions resulta na imobilização de íons fosfato através de reação de formação de complexos via mecanismo de esfera interna (formando

complexos intermediários durante a reação de transferência de elétrons que potencializam a capacidade de adsorção do fósforo).

## **2.5 Planejamento de Experimentos e Análise Multivariada**

Um experimento planejado é um teste, ou série de testes, no qual são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um processo, de modo a observar e identificar mudanças correspondentes na resposta de saída (Galdámez, 2002).

Segundo Neto *et al.* (2007), denomina-se a propriedade de interesse como resposta. As variáveis que podem influenciar a resposta são os fatores e os valores dos fatores são os níveis. O planejamento experimental é utilizado para avaliar os diferentes fatores estudados, dentro do domínio experimental adotado.

Comumente, para se obter a condição ideal para a melhor resposta, costuma-se utilizar uma abordagem univariada dos fatores, onde primeiro todos os parâmetros são mantidos constantes, variando-se apenas um deles e, ao encontrar a condição ótima deste, ele será fixado para variar outro parâmetro de interesse. Esta abordagem, embora bastante utilizada, só conduzirá a melhor resposta em circunstâncias muito especiais. Isto ocorre porque as variáveis podem influenciar-se mutuamente, e o valor ideal para uma delas pode depender do valor de outra (Neto *et al.*, 2007). Sendo assim, ao negligenciar a interação entre as variáveis, que ocorre com bastante frequência em sistemas químicos, por exemplo, os resultados obtidos podem não representar um ótimo verdadeiro e desta forma, uma abordagem multivariada, ou seja, variando todos os fatores simultaneamente, seria a maneira mais indicada para obtenção da melhor resposta de um processo.

A abordagem multivariada tem sido cada vez mais utilizada como forma de otimização de parâmetros, estando presente em estudos do campo de processos biotecnológicos, sínteses orgânicas, processos químicos e otimização de processos industriais (Zamora *et al.*, 2005).

Como exemplo de aplicação da técnica, Lobo *et al.* (2009) realizaram estudo comparativo entre otimização com abordagem univariada e planejamento fatorial para um método de determinação de cobre, níquel, zinco e chumbo por absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) em biodiesel. Neste estudo foi comprovada a eficiência da técnica multivariada, em que foi possível otimizar as condições de pirólise e atomização, bem como o preparo da amostra.

Souza *et al.* (2015) utilizaram o planejamento de experimento para otimizar as condições operacionais na determinação de metais por ICP OES em extrato aquoso de petróleo. Verificou-se que com o método foi possível encontrar condições das variáveis operacionais que melhor favoreciam a intensidade do sinal para os elementos estudados.

Como exemplo de otimização de processos, Brasil *et al.* (2007), utilizaram o planejamento de experimentos para otimizar as condições de biossorção de Cu(II) utilizando casca de nozes pecã. No experimento foram levados em consideração quatro fatores: massa do biosorvente, acidez do meio, tempo de contato entre o íon metálico e o biosorvente ( $t$ ) e concentração inicial de cobre, que foram variados em três níveis (mínimo, central e máximo) buscando identificar a condição que resultasse na maior capacidade de adsorção ( $q$ ) do íon metálico pelo substrato. Foi obtido um resultado de máxima capacidade de adsorção de  $8,87 \text{ mg g}^{-1}$ , onde a condição foi de 30 g de adsorvente (nível mínimo), pH no valor de 4 (valor médio), tempo de uma hora (valor mínimo) e concentração inicial de Cu(II) de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (valor máximo).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste item serão apresentados todos os métodos empregados no desenvolvimento do presente trabalho. Para melhor entendimento das etapas envolvidas na execução do trabalho, foi elaborada a Figura 5, a qual esquematiza de forma mais generalizada estas informações.

**Figura 5** – Fluxograma das etapas experimentais.



##### 3.1.1 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados na execução dos ensaios:

- Balança analítica da marca Shimadzu, modelo UX620H;
- Espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR 5000;
- Estufa a vácuo da marca Marconi, modelo MA030;
- Geladeira da marca Brastemp;
- Mesa agitadora da marca Solab, modelo SL-18OITD;

- Incubadora de bancada Shaker da marca Solab, modelo SL-223;
- Moinho da marca Retsch, modelo RM 200;
- pHmetro de bancada da marca AAKER, modelo mPA-210 P.

### 3.1.2 Materiais

Os materiais utilizados para a realização dos ensaios foram: balões volumétricos, micropipetas automáticas de volume variável, ponteiras plásticas, pipetas do tipo Pasteur, tubos de polipropileno do tipo Falcon, béqueres de vidro, pissetas, funis de vidro, erlenmeyers de vidro, provetas de vidro, almofariz, pistilo em cerâmica e frascos de polietileno.

Todos os materiais laboratoriais utilizados nos ensaios foram lavados em água corrente (sem uso de detergente), descontaminados com ácido clorídrico 10% (v/v) e, posteriormente, enxaguados com água purificada através do sistema purificador de água por osmose reversa modelo OS10LZ, marca Gehaka. Finalmente, os materiais foram então embalados com filme plástico do tipo PVC e armazenados para posterior uso. Estes procedimentos de limpeza e descontaminação visaram minimizar problemas com a contaminação dos materiais pelo analito a ser investigado, contribuindo com a boa qualidade dos resultados.

### 3.1.3 Reagentes

- Ácido Ascórbico de grau PA ACS, marca Synth;
- Ácido Clorídrico de grau PA, marca Proquímicos;
- Ácido Sulfúrico de grau PA ACS, Synth;
- Molibdato de Amônio de grau PA ACS, marca Vetec;
- Tartarato de Antimônio e Potássio Trihidratado Puríssimo, marca Vetec;
- Fosfato de Potássio Monobásico de grau PA ACS, marca Êxodo científica;
- Hidróxido de Sódio em micropérolas de grau PA ACS, marca Vetec.

### 3.1.4 Soluções

As soluções necessárias ao processo de determinação de fósforo foram preparadas baseando-se na NBR 12772 (ABNT, 1992). Na sequência, segue breve descritivo de preparo das soluções utilizadas nos experimentos.

- Solução-Mistura de Molibdato de Amônio e Tartarato de Antimônio e Potássio: dissolveu-se 13 gramas de tartarato de potássio e antimônio em balão volumétrico de 1 litro, contendo aproximadamente metade de seu volume de

água deionizada. Foram adicionadas 5,6 gramas de molibdato de amônio e agitou-se até a dissolução. Em seguida, acrescentou-se 70 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitou-se lentamente e, após resfriamento, avolumou-se com água deionizada para a marca de 1 litro. A solução foi então estocada em frasco de polietileno, protegida do calor;

- Reagente combinado: dissolveu-se cerca de 0,5 g de ácido ascórbico em 100 mL da solução mistura descrita acima. O reagente foi preparado no momento da utilização;
- Solução-estoque padrão de fósforo (1 mL = 0,05 mg de fósforo): foram dissolvidos 0,02197 g de fosfato de potássio previamente secos em estufa (24 h à 60 °C) em 100 mL de água. Armazenou-se a solução em frasco de polietileno ao abrigo do calor;
- Solução-padrão de fósforo (1 ml = 0,0025 mg de fósforo): diluiu-se 50 mL da solução estoque para 1 L de água. A solução foi armazenada em frasco de polietileno, ao abrigo do calor;
- Solução de hidróxido de sódio: dissolveu-se 1 g de micropérolas de hidróxido de sódio em 100 mL de água. A solução foi armazenada em frasco de polietileno, ao abrigo do calor e utilizada para ajustes de pH.

### **3.2 Obtenção das Conchas de Mariscos e Preparo dos Substratos**

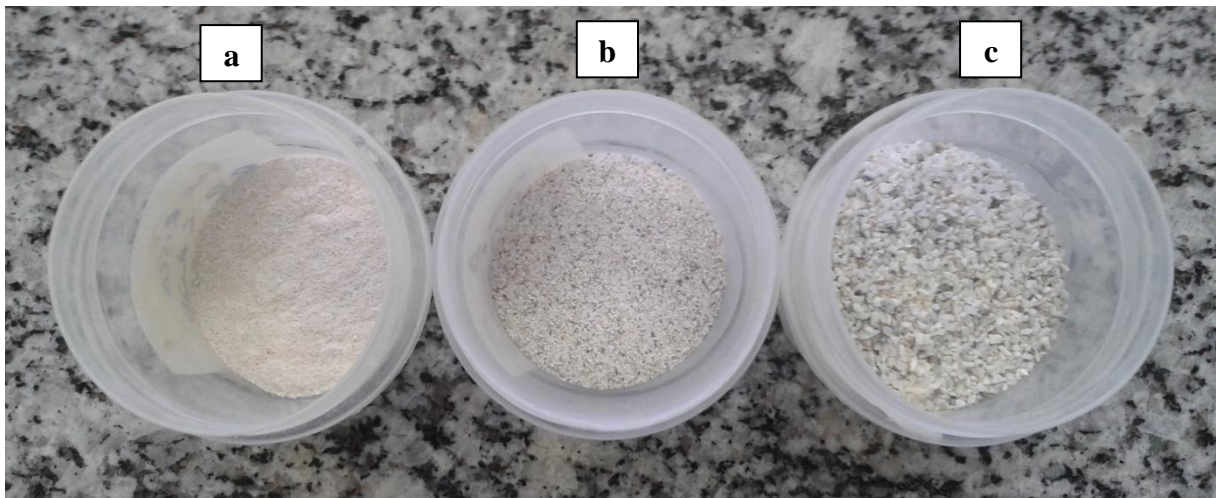
O substrato utilizado para os estudos de adsorção de fósforo foi preparado através da trituração de conchas da espécie *Venerupis pulestra*, conhecido popularmente como marisco Amêijoia Macha (Figura 6). O material foi obtido em feira livre do município de Santo André, estado de São Paulo, Brasil. Os mariscos foram fervidos durante 5 minutos em temperatura de aproximadamente 150°C para possibilitar a abertura e separação das conchas. Posteriormente, as conchas foram higienizadas com água corrente, seguida de água deionizada e seca à temperatura ambiente por 24 horas. As conchas foram trituradas em moinho e secas em estufa a 80 °C por 24 horas. O substrato obtido foi então passado por malhas de aberturas 200 µm, 500 µm e 1000 µm para obterem-se diferentes granulometrias (Figura 7). O substrato foi então armazenado em dessecador dentro de frascos descontaminados e hermeticamente fechados para a posterior utilização. Após sua utilização para adsorção de fósforo, os

substratos foram secos em estufa, acondicionados em envelopes de papel e armazenados em dessecador para posteriores análises.

**Figura 6** – Conchas de mariscos da espécie *Venerupis pulara* utilizadas como substrato.



**Figura 7** – Substratos de diferentes granulometrias obtidos a partir da trituração e peneiramento das conchas de marisco: (a) menor que 200  $\mu\text{m}$ ; (b) 200 a 500  $\mu\text{m}$  e (c) 500 a 1000  $\mu\text{m}$ .



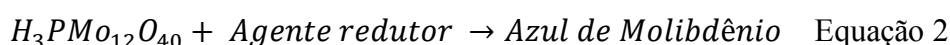
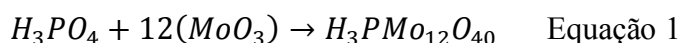
### 3.3 *Ensaio em Batelada*

Os ensaios em batelada (em escala de bancada) consistiram da adição de massa conhecida do substrato natural de conchas de moluscos em um erlenmeyer onde também foram adicionados 15 mL da solução de fósforo com concentração variável e conhecida, o qual foi mantido sob agitação em mesa agitadora por um período de tempo determinado. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo comparados contra um controle (sistema contendo somente a solução de fósforo, mantendo-se os mesmos procedimentos e condições), conforme esquematizado na Figura 8. Em seguida, as amostras foram filtradas com filtros de



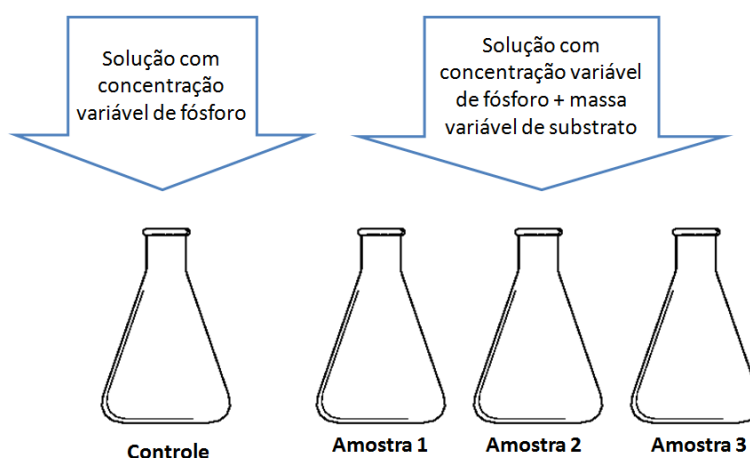
papel do tipo qualitativo e armazenadas em tubos tipo Falcon para posterior leitura da absorvância e determinação da concentração de fósforo na forma de ortofosfato. Quando não prontamente analisadas, as amostras foram acondicionadas em geladeira.

Para realizar as leituras de concentração de fósforo (ortofosfato), utilizou-se o método espectrofotométrico do azul de molibdênio (ALPHA *et al.*, 2012), que se baseia na reação em meio ácido de íons fosfato com íon molibdato para a formação do heteropoliácido 12-molibdofosfórico (Equação 1), seguida da redução por agente redutor (ácido ascórbico) na presença do catalisador tartarato de antimônio e potássio, para formar o complexo azul de molibdênio (Equação 2).



As amostras foram avolumadas em 8 mL e adicionou-se 2 mL de reagente combinado para ocorrência da reação de formação do complexo azul de molibdênio. Após deixar as amostras em repouso por cerca de 25 minutos, procederam-se as leituras em espectrofotômetro a 880 nm, utilizando células de quartzo de 10 mm de caminho óptico. As condições dos experimentos (tempo de contato, pH da solução, concentração de fósforo, quantidade de substrato, granulometria do substrato, temperatura e velocidade de rotação da mesa agitadora orbital) foram variadas sob duas abordagens diferentes: Univariada e Multivariada.

**Figura 8** - Representação esquemática do ensaio de remoção de fósforo em batelada.



### 3.3.1 Análise Univariada

Os primeiros ensaios de remoção de fósforo de soluções aquosas consistiram em ensaios em batelada, com a variação dos seguintes fatores (parâmetros): tempo de contato, pH da solução, concentração de fósforo, quantidade de substrato, granulometria do substrato, temperatura e velocidade de rotação da mesa agitadora orbital. Os fatores foram variados em 3 níveis (granulometria do substrato, concentração de fósforo, quantidade de substrato, temperatura e velocidade de rotação da mesa agitadora orbital) ou 4 níveis (tempo de contato e pH da solução) e com delineamento experimental univariado.

Estes testes foram importantes para a melhor compreensão do comportamento do sistema, assim como auxiliar na escolha dos fatores e níveis a serem testados no planejamento experimental multivariado. As condições estabelecidas em cada ensaio estão descritas na Tabela 4, onde é possível observar os níveis em que cada parâmetro foi variado, assim como as condições adotadas para os parâmetros que não estavam sendo variados. Desta forma, a primeira linha da tabela, por exemplo, indica que para a variação de tempo de contato foram realizados quatro ensaios, cada um com determinado tempo de contato (30 m, 1 h, 2 h e 24 h) onde os demais parâmetros foram mantidos constantes, conforme os valores indicados nas demais colunas da tabela.

**Tabela 4** – Descrição dos ensaios em batelada com análise estatística univariada: parâmetros avaliados, níveis de cada parâmetro e as respectivas condições gerais dos experimentos. \* Condições fixadas em cada experimento: T = Temperatura ambiente, pH = pH da amostra (após o ajuste adequado), V = velocidade da mesa agitadora, Tempo = tempo de contato entre a amostra e substrato, M = massa de substrato adicionado à amostra, Ø = granulometria do substrato, C = concentração de fósforo da amostra.

| Parâmetros Variados | Condições do experimento* |                          |                          |                   |  |                   |                        |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|--|-------------------|------------------------|
|                     | Tempo                     | pH                       | C                        | M                 | Ø  | T                 | V                      |
| Tempo               | 30 m;<br>1 h; 2h e<br>24h | 9,13                     | 0,5 mg/L                 | 0,5 g             | 500 – 1000<br>µm                                 | 21,2°C            | 50 RPM                 |
| pH                  | 30 min                    | 7,02;<br>9,06 e<br>11,89 | 0,5 mg/L                 | 0,5 g             | 500 – 1000<br>µm                                 | 22,7°C            | 50 RPM                 |
| C                   | 30 min                    | 9,20                     | 0,05; 0,5<br>e<br>5 mg/L | 0,5 g             | 500 – 1000<br>µm                                 | 20,6°C            | 50 RPM                 |
| M                   | 30 min                    | 9,42                     | 0,5 mg/L                 | 0,25; 0,5<br>e 1g | 500 – 1000<br>µm                                 | 19,6°C            | 50 RPM                 |
| Ø                   | 30 min                    | 8,89                     | 0,5 mg/L                 | 0,5 g             | 200 a 500<br>µm; 500 a<br>1000 µm e<br>> 1000 µm | 20,3°C            | 50 RPM                 |
| T                   | 30 min                    | 8,86                     | 0,5 mg/L                 | 0,5 g             | 500 – 1000<br>µm                                 | 30; 40 e<br>50 °C | 50 RPM                 |
| V                   | 30 min                    | 9,13                     | 0,5 mg/L                 | 0,5 g             | 500 – 1000<br>µm                                 | 22°C              | 25; 50 e<br>100<br>RPM |

### 3.3.2 Análise Multivariada

No planejamento experimental, foram selecionados cinco fatores (pH da amostra, tempo de contato entre amostra e substrato, massa de substrato, granulometria do substrato e velocidade de agitação), os quais foram variados em três níveis: mínimo, central e máximo. A escolha dos fatores, assim como os níveis utilizados foram baseados nos resultados da análise univariada, e estão especificados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Fatores e respectivos níveis utilizados na abordagem multivariada dos ensaios em batelada para remoção de fósforo.

| Variável             | Níveis |           |            | Unidade    |
|----------------------|--------|-----------|------------|------------|
|                      | Mínimo | Central   | Máximo     |            |
| <b>pH</b>            | 7      | 8         | 9          | -          |
| <b>Massa</b>         | 0,5    | 1         | 2          | Gramas     |
| <b>Velocidade</b>    | 25     | 55        | 100        | RPM        |
| <b>Tempo</b>         | 2      | 10        | 24         | Horas      |
| <b>Granulometria</b> | <200   | 200 a 500 | 500 a 1000 | Micrometro |

Os cinco fatores foram variados simultaneamente em um total de 32 experimentos. Esta quantidade de experimentos foi obtida através do planejamento  $2^n$ , onde n é a quantidade de fatores.

Este planejamento é bastante utilizado quando se pretende variar em dois níveis certo número de fatores, para, então, obterem-se todas as combinações possíveis de variações.

Na presente ocasião, para se obter todas as combinações possíveis de variações de 5 parâmetros em 3 níveis, seria utilizada a expressão  $3^n$ , obtendo-se então um total de 243 diferentes análises. Um experimento deste porte demanda muito tempo, quantidade de reagentes, além de gerar também grande quantidade de resíduo, tornando-se então pouco conveniente de ser executado, levando-se em conta a relação custo/ benefício.

Optou-se, então, por utilizar a fórmula  $2^n$  para o presente estudo, que, embora não represente todas as variações possíveis dos níveis, este número de análise garante que se tenha todas as combinações possíveis para pelo menos dois níveis de cada experimento, obtendo-se assim dados suficientes para análises estatísticas, além de otimizar o processo, diminuindo a quantidade de ensaios e, conseqüentemente, a quantidade de materiais utilizados e resíduos gerados.

Três das análises tiveram os valores das variáveis previamente fixados, sendo um com todos os níveis mínimos, outro com todos os níveis intermediários e outro com todos os níveis máximos. Para as demais análises, os níveis de cada variável para cada análise foi obtida randomicamente através de sorteios.

O planejamento final das análises pode ser observado na Tabela 6.

**Tabela 6** – Condições dos ensaios em batelada com análise multivariada. Onde: (-) refere-se ao nível mínimo; (0) ao intermediário e (+) ao nível máximo.

| Ensaio | pH | Massa | Velocidade | Tempo | Granulometria |
|--------|----|-------|------------|-------|---------------|
| 1      | -  | -     | -          | -     | -             |
| 2      | +  | +     | +          | +     | +             |
| 3      | 0  | 0     | 0          | 0     | 0             |
| 4      | -  | +     | 0          | 0     | -             |
| 5      | 0  | +     | 0          | -     | -             |
| 6      | +  | +     | +          | +     | 0             |
| 7      | -  | +     | +          | -     | +             |
| 8      | 0  | +     | -          | 0     | 0             |
| 9      | -  | -     | -          | 0     | +             |
| 10     | -  | 0     | +          | 0     | 0             |
| 11     | 0  | -     | 0          | -     | 0             |
| 12     | +  | +     | +          | +     | -             |
| 13     | +  | +     | 0          | 0     | -             |
| 14     | +  | 0     | +          | -     | +             |
| 15     | +  | -     | +          | +     | -             |
| 16     | -  | +     | 0          | -     | +             |
| 17     | +  | -     | -          | -     | 0             |
| 18     | +  | 0     | 0          | 0     | +             |
| 19     | 0  | +     | 0          | -     | 0             |
| 20     | 0  | 0     | 0          | -     | 0             |
| 21     | 0  | 0     | -          | +     | -             |
| 22     | -  | 0     | 0          | 0     | -             |
| 23     | -  | +     | +          | -     | 0             |
| 24     | -  | -     | 0          | +     | 0             |
| 25     | -  | +     | +          | 0     | +             |
| 26     | 0  | 0     | +          | 0     | 0             |
| 27     | 0  | -     | +          | -     | +             |
| 28     | 0  | 0     | -          | -     | +             |
| 29     | -  | +     | +          | +     | 0             |
| 30     | +  | +     | -          | +     | +             |
| 31     | -  | +     | +          | -     | -             |
| 32     | 0  | -     | 0          | +     | -             |

Além das 32 diferentes condições ensaiadas, também foi realizado um teste de repetibilidade, onde foram realizados outros 10 ensaios repetindo a condição que obteve melhor resultado de eficiência de remoção. Os testes de repetibilidade tiveram como principal objetivo confirmar a precisão dos resultados e analisar alguma possível interferência na eficiência de remoção do fósforo pelo substrato devido ao tempo de armazenamento do

substrato e, por isso, os ensaios foram realizados respeitando o intervalo de uma semana entre cada um.

### 3.4 *Variação de Conchas de Moluscos*

Considerando possíveis interferências nos resultados devido a diferenças na estrutura e composição decorrente da origem do material adsorvente utilizado, realizou-se ensaios utilizando substratos obtidos a partir de conchas de marisco (mesma espécie) proveniente de diferentes lotes e conchas de ostras (espécie diferente). As conchas de mariscos foram obtidas na Companhia Regional de Abastecimento Integrado de Santo André (CRAISA), enquanto as conchas de ostras foram coletadas no braço da represa Billings. Para ambas as amostras foram seguidos os procedimentos de limpeza, trituração e armazenamento descritos no item 3.2. Os ensaios foram realizados nas condições de melhor eficiência de remoção, determinada através da análise multivariada.

### 3.5 *Construção das Isotermas de Adsorção*

Isotermas de adsorção são curvas que indicam a forma como o substrato efetivamente adsorverá o soluto, além de fornecer uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente comporta. Para a construção das isotermas, foram realizados cinco ensaios na condição onde se observou maior resultado de eficiência de adsorção de ortofosfato, com concentrações variando nos valores de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10 mg L<sup>-1</sup>. Após a mensuração dos valores de concentração final para cada ensaio, foram calculadas as isotermas através das equações e modelos apresentados a seguir:

- **Capacidade de adsorção:**

É a quantidade de determinada substância adsorvida por grama de substrato, representado pela Equação 3.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{1000 \times M} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

C<sub>i</sub> = Concentração inicial (mg L<sup>-1</sup>);

C<sub>e</sub> = Concentração de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);

V = Volume da solução de fósforo utilizada (m L<sup>-1</sup>);

M = Massa do adsorvente (g).

- **Modelo de Langmuir:**

Modelo baseado na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície. O modelo é representado pela Equação 4.

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + Q_m \times C_e} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$K_L$  = Constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica da monocamada ( $L \cdot g^{-1}$ );

$Q_m$  = Constante relacionada com a energia de adsorção ( $L \cdot mg^{-1}$ );

$C_e$  = Concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ );

$Q_e$  = Quantidade adsorvida por grama de adsorvente ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

A equação linearizada de Langmuir é dada pela Equação 5.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad \text{Equação 5}$$

A representação gráfica de  $C_e/Q_e$  em função de  $C_e$  é uma reta com interseção  $1/(K_L \cdot Q_m)$  e inclinação  $1/K_L$ .

- **Modelo de Freundlich**

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação satisfatória entre as moléculas de adsorbato. O modelo admite adsorção em multicamadas. No modelo de Freundlich, a capacidade de adsorção  $Q_e$  é dada pela Equação 6.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$K_F$  = Constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$n$  = Parâmetro empírico;

$C_e$  = Concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A representação linear da equação de Freundlich é dada pela Equação 7:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 7}$$

O gráfico  $\ln Q_e$  em função de  $\ln C_e$  é uma reta com interseção igual a  $\ln K_F$  e inclinação igual a  $1/n$ .

### 3.6 *Ensaio com Amostras de Efluentes*

Após os testes realizados em amostras de água com concentração conhecida de fósforo, foram realizados ensaios em amostras de efluentes. As amostras são provenientes de 2 diferentes tipos de tratamento de efluentes: 1) Efluente de tratamento secundário de bioreatores de membranas filtrantes submersas, proveniente de estação de tratamento experimental na Universidade de São Paulo em São Paulo – SP, e 2) Efluente de tratamento secundário com lagoas (lagoa aerada, lagoa facultativa e polimento aerado), localizada na estação de tratamento da SABESP em Arujá - SP. As amostras foram coletadas e caracterizadas quanto ao pH, condutividade, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio e concentração de ortofosfato. Após a caracterização, realizou-se o cálculo de quantidade necessária de adsorvente para a remoção da quantidade de fósforo existente em cada amostra, através das fórmulas de capacidade de adsorção descritas no tópico anterior. Para os demais parâmetros (pH, tempo de contato, velocidade de rotação da mesa agitadora e granulometria do substrato), foram utilizadas as condições de melhor eficiência de remoção, determinada através da análise multivariada.

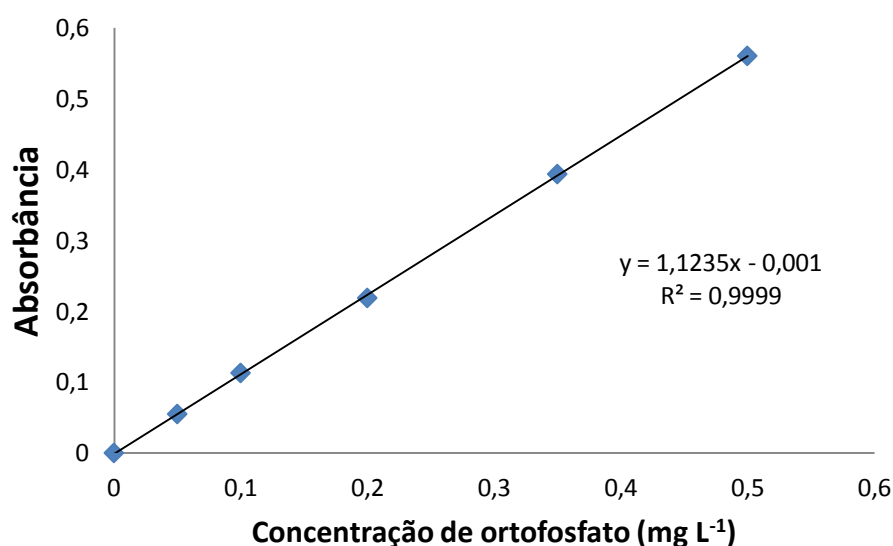
### 3.7 *Curva de Calibração e Figuras de Mérito da Metodologia de Análise*

A fim de garantir a qualidade analítica, foram confeccionadas curvas de calibração a cada utilização do equipamento espectrofotômetro. Os padrões analíticos para elaboração desta curva de calibração foram preparados conforme descrição a seguir.



Foram preparadas 6 soluções em balões volumétricos de 10 mL contendo respectivamente 0; 0,2; 0,4; 0,8; 1,4 e 2 mL de solução padrão primário de fósforo (1 mL = 0,025 mg de fósforo), e 2 mL de reagente combinado. As soluções foram avolumadas para 10 mL a fim de se obter concentrações de 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,35 e 0,5 mg L<sup>-1</sup> de fósforo. Após um tempo de aproximadamente 25 minutos (para a ocorrência da reação de formação de complexo azul de molibdênio), foram determinadas a absorbância de cada amostra em espectrofotômetro a 880 nm, utilizando células de quartzo de 10 mm de caminho óptico. Com as absorbâncias obtidas, foi construída a curva de calibração no *software* Excel, conforme Figura 9. A equação de regressão linear gerada a partir do ajuste dos dados experimentais foi usada para o cálculo das concentrações das amostras.

**Figura 9** – Curva de calibração para a determinação de ortofosfato por espectrofotometria.



Com os dados obtidos através da curva de calibração, também foi possível obter as figuras de mérito da metodologia, que são indicadores quantitativos do escopo e bom desempenho da técnica empregada no presente trabalho, conforme Tabela 7.

**Tabela 7** – Figuras de mérito referentes à metodologia empregada para determinação das concentrações de fósforo.

| <b>Figuras de mérito</b>             | <b>Significado</b>  | <b>Método de obtenção</b>  | <b>Valor obtido</b>            |
|--------------------------------------|---|--|--------------------------------|
| <b>Limite máximo de concentração</b> | Maior valor detectado pelo equipamento  | Concentração correspondente ao valor de absorvância máxima do equipamento (absorvância = 1abs) | 0,89 mg L <sup>-1</sup>        |
| <b>Limite mínimo de concentração</b> | Menor valor detectado pelo equipamento  | Concentração correspondente ao valor de absorvância mínima do equipamento (absorvância =0 abs) | 0,90 µg L <sup>-1</sup>        |
| <b>Limite de detecção</b>            | Menor quantidade da espécie de interesse que pode ser detectada com confiabilidade                              | Valor correspondente a três vezes o limite mínimo de concentração                              | 2,70 µg L <sup>-1</sup>        |
| <b>Limite de quantificação</b>       | Menor quantidade da espécie de interesse que pode ser quantificada com confiabilidade                           | Valor correspondente a cinco vezes o limite mínimo de concentração                             | 4,40 µg L <sup>-1</sup>        |
| <b>Faixa de trabalho</b>             | Faixa de concentração na qual os resultados apresentam um nível aceitável de incerteza para o método empregado. | Valores correspondentes a faixa entre limite de quantificação e limite máximo de concentração. | 4,40 a 89,0 µg L <sup>-1</sup> |

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

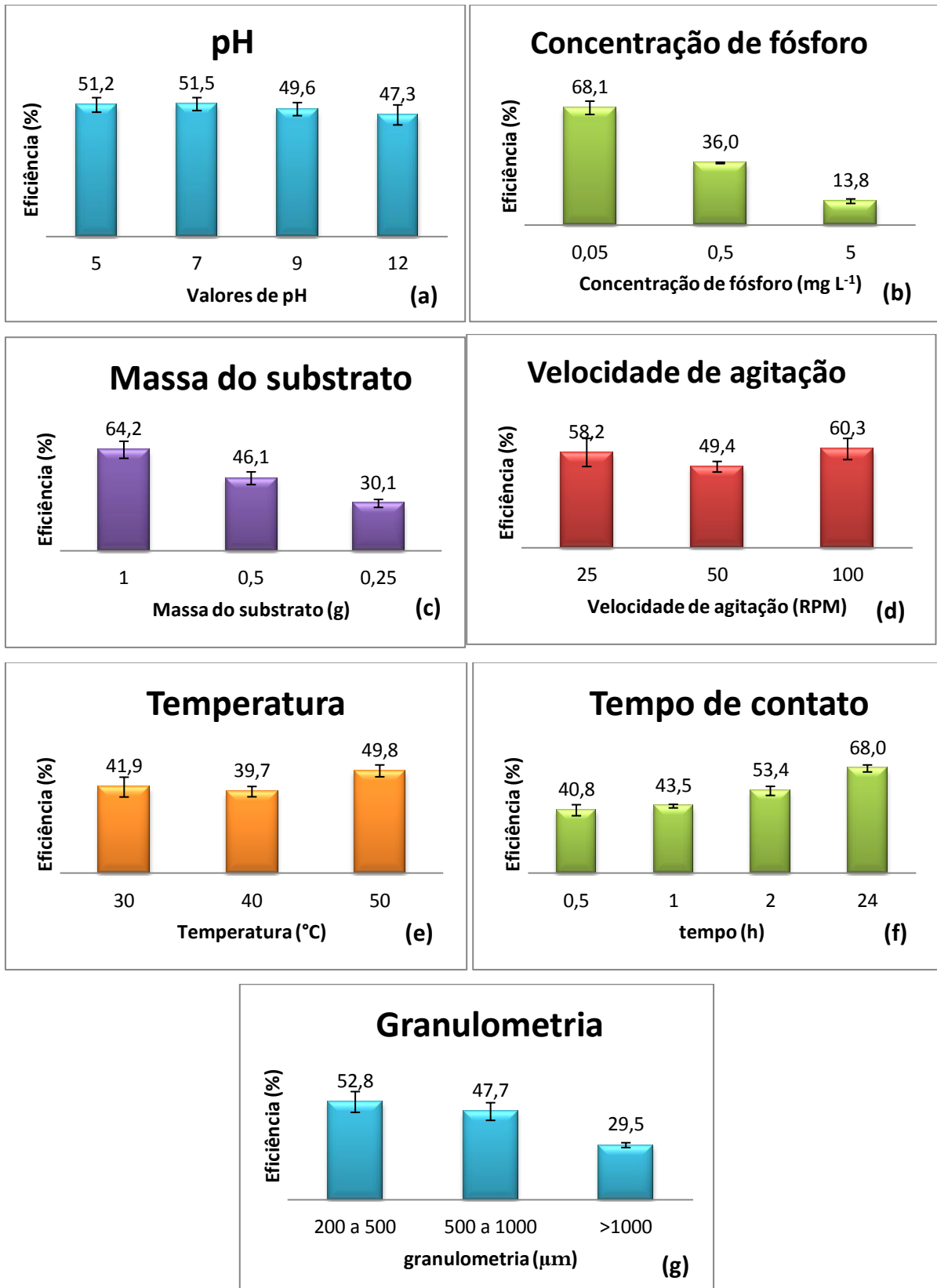
### **4.1 *Ensaio em Batelada***

#### **4.1.1 Análise Univariada**

A primeira etapa de avaliação da remoção de fósforo em soluções aquosas foi realizada sob a perspectiva univariada. Os resultados são apresentados na Figura 10.

A partir da análise destes resultados, foi possível perceber alguns comportamentos no processo de adsorção de fósforo de solução aquosa. Os primeiros pontos a serem observados nestes testes são: 1) potencialidade do substrato utilizado para adsorção de fósforo, visto que em todos os experimentos houve redução da concentração de fósforo da solução antes e após o contato com o substrato; 2) magnitude da influência dos parâmetros testados na eficiência do processo, uma vez que esta variou de 13,8% a 68,0%. A seguir, apresenta-se discussão mais detalhada da importância de todos os fatores analisados no processo.

**Figura 10** – Gráficos do percentual de remoção de fósforo obtidos nos ensaios em batelada com variação dos fatores: pH da solução (a), concentração de fósforo (b), massa de substrato (c), velocidade de rotação da mesa agitadora orbital (d), temperatura (e), tempo de contato (f) e granulometria do substrato (g) em abordagem univariada.



#### **4.1.1.1 Variação de pH**

O pH é um importante parâmetro a ser estudado neste processo, pois interfere na distribuição das espécies químicas de fósforo, como foi visto no item 2, subitem 2.1 deste texto. Para seleção da faixa de valores de pH a serem investigados, utilizou-se a premissa de que valores baixos de pH não poderiam ser os mais eficientes, visto que a solução ácida poderia atacar e dissolver o substrato utilizado (as conchas são compostas basicamente por carbonatos). Assim, os valores de pH avaliados variaram da faixa levemente ácida à básica (5, 7, 9 e 12). Os resultados mostraram pouca interferência na eficiência de remoção de fósforo, variando entre 51% (pH valor 5 e 7) e 45% (pH valor 12). Embora pouco acentuada, observou-se tendência de melhores resultados de eficiência de remoção para os menores valores de pH (5 e 7), fato que pode ser considerado uma das vantagens do sistema, já que valores característicos de efluentes domésticos, por exemplo, costumam variar entre 6,5 a 7,5 (Qasim, 1999), não sendo necessária uma etapa preliminar de ajuste de pH para a aplicação da técnica.

#### **4.1.1.2 Variação de Concentração de Fósforo**

A eficiência do processo de remoção variou consideravelmente com a concentração inicial de fósforo, sendo de 68,1% o melhor valor de eficiência, para concentração de 0,05 mg L<sup>-1</sup> de fósforo (a menor avaliada) e 13,8% na situação de concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> (a maior avaliada). Estes resultados são importantes, pois indicam que o substrato tem uma capacidade máxima de adsorção e, após a retenção desta quantidade máxima em sua superfície, acontece a saturação, diminuindo, então, a eficiência do processo. Entretanto, embora a relação de quantidade de fósforo antes e após o processo de adsorção seja significativamente menor para o teste com concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>, a quantidade adsorvida em termos absoluto é bem maior neste teste (remoção de 0,69 mg L<sup>-1</sup> de fósforo) comparado à quantidade removida no ensaio com concentração de 0,05 mg L<sup>-1</sup> (remoção de 0,03 mg L<sup>-1</sup> de fósforo). Este efeito será melhor explicado através das isotermas de adsorção no substrato.

#### **4.1.1.3 Variação de Massa do Substrato**

A variação de quantidade de substrato adicionada a cada amostra também influenciou consideravelmente na eficiência de adsorção de fósforo. A quantidade de 2 gramas de substrato para cada 15 mL de amostra (aproximadamente 133 mg mL<sup>-1</sup>) foi a situação que atingiu o melhor resultado (64%), ao passo que 0,25 gramas por amostra de 15 ml (aproximadamente 17 mg mL<sup>-1</sup>) obteve um valor de eficiência bem inferior (30%). O

parâmetro de quantidade em massa para cada volume de amostra também tem relação com a capacidade máxima de saturação do substrato. Esta relação de maior eficiência quanto maior a quantidade de substrato pode não ocorrer para quantidades excessivas de substratos, tendo em vista que pode ocorrer a formação de aglomerados que tendem a diminuir a área superficial que estará em contato com o líquido, caso a agitação seja insuficiente. Este fenômeno não foi verificado para as relações de massa de substrato e concentração e volume de líquido testadas neste trabalho.

#### **4.1.1.4 Variação na Velocidade de Agitação**

O teste de variação na velocidade de agitação programado na mesa agitadora mostrou-se pouco influente na eficiência de remoção nos testes realizados, variando entre 60,3% (100 RPM) e 49,4% (50 RPM). Os resultados também não mostraram nenhuma tendência, já que a pior condição encontra-se no nível de ponto central. Embora este parâmetro tenha apresentado pouca influência na eficiência, ele pode ser mais influente dependendo da quantidade de massa de substrato a ser utilizada, já que pode interferir na disposição espacial do substrato (tendência deste estar mais aglomerado ou mais distribuído para que possa ter maior contato com o líquido).

#### **4.1.1.5 Variação da Temperatura**

A temperatura também foi variada através do uso de uma incubadora *shaker* com temperaturas fixadas em 30, 40 e 50 °C. Os outros experimentos foram mantidos em temperatura ambiente (que tiveram pouca variação durante o estudo, permanecendo em torno de 25 °C). Para este parâmetro, os valores de eficiência variaram de 39,7%, para temperatura de 25 °C, a 49,8%, para 50 °C. Embora observado maiores valores de eficiência de remoção para temperaturas elevadas, optou-se por não considerar este parâmetro nos estudos subsequentes, já que visando a implantação em larga escala, o controle da temperatura encareceria e dificultaria o processo.

#### **4.1.1.6 Variação do Tempo de Contato do Substrato com a Solução de Fósforo**

O tempo de contato do substrato com a solução de fósforo foi verificado primeiramente em três níveis (30 min, 1h e 2h) e, posteriormente, mais um teste foi realizado com tempo igual a 24 h, visando avaliar a situação de equilíbrio do sistema. Observou-se que o tempo de 30 min apresentou a menor eficiência de remoção (41 %), aumentando com o tempo de contato com o substrato, chegando ao valor de melhor eficiência (68 %) no tempo

de 24 h. Em grande parte dos processos de adsorção, o processo é mais rápido inicialmente e, após certo tempo, tende-se a estabilizar atingindo o equilíbrio, pois o substrato possui capacidade limitada para adsorção e, conforme os sítios ativos dos substratos são preenchidos, aumenta a dificuldade de contato entre adsorvato e sítios livres, diminuindo a eficiência do processo ao longo do tempo.

#### **4.1.1.7 Variação da Granulometria do Substrato**

A granulometria mostrou-se um importante parâmetro na adsorção de fósforo. Os resultados mostraram que os grãos menores são mais eficientes do que os grãos de maior granulometria. Isto porque, considerando uma mesma massa, a menor granulometria propiciará uma maior área superficial disponível para o contato com a solução de fósforo comparado aos grãos maiores.

#### **4.1.1.8 Utilização dos Resultados Obtidos para Delineamento dos Experimentos Multivariados**

Os resultados obtidos nesta primeira etapa de estudos permitiram o embasamento para a escolha de quais parâmetros e seus respectivos níveis seriam utilizados para a etapa subsequente deste estudo. As seguintes considerações foram feitas:

- **Varição do pH:** O parâmetro foi mantido no planejamento multivariado, entretanto, considerando que a eficiência foi melhor para valores de pH 7 e 9, optou-se por testar níveis de pH nos valores 7, 8 e 9. Adicionalmente, essa faixa de trabalho representa valores de pH tipicamente encontrados em águas residuárias;
- **Concentração de fósforo:** Este parâmetro não foi considerado para a etapa de planejamento multivariado. Tendo em vista que o parâmetro concentração de fósforo e massa de substrato podem ser traduzidos em um único fator (capacidade de adsorção:  $q$ ), optou-se por considerar apenas a variação de massa no planejamento multivariado;
- **Velocidade de rotação da mesa agitadora:** O parâmetro foi mantido, nos mesmos níveis previamente estudados (25, 50 e 100 RPM), para que, através da interação deste parâmetro com outros, seja melhor compreendida a sua influência no processo;
- **Temperatura:** Devida à baixa influência deste parâmetro no processo, o mesmo não foi considerado no delineamento experimental multivariado;

- **Tempo de contato:** Considerando que os melhores resultados de eficiências foram obtidos nos experimentos com tempo de contato maior, os níveis para este parâmetro foram fixados em 2, 10 e 24 h;
- **Granulometria:** Devido à contribuição deste parâmetro na otimização do processo, foi acrescentado um intervalo de granulometria ainda mais fino do que aqueles utilizados até o momento ( $< 200 \mu\text{m}$ ).

#### 4.1.2 Análise Multivariada

Após a execução dos experimentos multivariados, descritos na Tabela 6 do Item 2, obteve-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 8.

Como considerações preliminares, observa-se que as condições mostraram-se muito mais favoráveis nestes experimentos, com eficiência acima de 90 % em aproximadamente 65 % dos resultados (21 dos 32 ensaios – resultados destacados em negrito na Tabela 7). Também se identifica a condição onde se obteve máxima adsorção de fósforo: o ensaio 6, do qual foi obtido valor de eficiência igual a 98,4%, realizado nas seguintes condições: pH = 9, massa = 2 g, velocidade da mesa agitadora = 100 RPM, tempo de agitação = 24 h, granulometria = 200 a 500  $\mu\text{m}$ .



**Tabela 8** – Resultados obtidos para os ensaios em batelada para remoção de fósforo com análise multivariada. Os resultados de eficiência estão expressos em porcentagem (%). Em negrito: destaque para valores de eficiência maiores que 90%.

| Ensaio | pH | Massa | Velocidade | Tempo | Granulometria | Eficiência  |
|--------|----|-------|------------|-------|---------------|-------------|
| 1      | -  | -     | -          | -     | -             | <b>96,1</b> |
| 2      | +  | +     | +          | +     | +             | <b>96,0</b> |
| 3      | 0  | 0     | 0          | 0     | 0             | <b>96,8</b> |
| 4      | -  | +     | 0          | 0     | -             | <b>95,3</b> |
| 5      | 0  | +     | 0          | -     | -             | <b>95,2</b> |
| 6      | +  | +     | +          | +     | 0             | <b>98,4</b> |
| 7      | -  | +     | +          | -     | +             | <b>92,6</b> |
| 8      | 0  | +     | -          | 0     | 0             | 85,5        |
| 9      | -  | -     | -          | 0     | +             | <b>96,1</b> |
| 10     | -  | 0     | +          | 0     | 0             | <b>96,0</b> |
| 11     | 0  | -     | 0          | -     | 0             | <b>96,8</b> |
| 12     | +  | +     | +          | +     | -             | <b>95,3</b> |
| 13     | +  | +     | 0          | 0     | -             | <b>95,2</b> |
| 14     | +  | 0     | +          | -     | +             | <b>98,4</b> |
| 15     | +  | -     | +          | +     | -             | <b>92,6</b> |
| 16     | -  | +     | 0          | -     | +             | 85,5        |
| 17     | +  | -     | -          | -     | 0             | 76,2        |
| 18     | +  | 0     | 0          | 0     | +             | 71,0        |
| 19     | 0  | +     | 0          | -     | 0             | <b>90,5</b> |
| 20     | 0  | 0     | 0          | -     | 0             | 83,4        |
| 21     | 0  | 0     | -          | +     | -             | <b>93,6</b> |
| 22     | -  | 0     | 0          | 0     | -             | <b>92,9</b> |
| 23     | -  | +     | +          | -     | 0             | <b>96,2</b> |
| 24     | -  | -     | 0          | +     | 0             | <b>94,1</b> |
| 25     | -  | +     | +          | 0     | +             | <b>90,9</b> |
| 26     | 0  | 0     | +          | 0     | 0             | <b>95,2</b> |
| 27     | 0  | -     | +          | -     | +             | 50,9        |
| 28     | 0  | 0     | -          | -     | +             | 72,8        |
| 29     | -  | +     | +          | +     | 0             | <b>90,6</b> |
| 30     | +  | +     | -          | +     | +             | 88,0        |
| 31     | -  | +     | +          | -     | -             | <b>93,9</b> |
| 32     | 0  | -     | 0          | +     | -             | <b>96,3</b> |

Buscando a validação do método utilizado e visando avaliar a homogeneidade nos resultados, a condição de melhor eficiência (ensaio 6), foi reproduzida 10 vezes com intervalos semanais, onde os resultados alcançaram valores entre 96,4% e 97,5%, conforme apresentado no gráfico da figura 11, observando assim pouca variação entre os resultados para uma mesma condição, sendo a média dos resultados igual a 96,9% e o desvio padrão igual a 0,37.

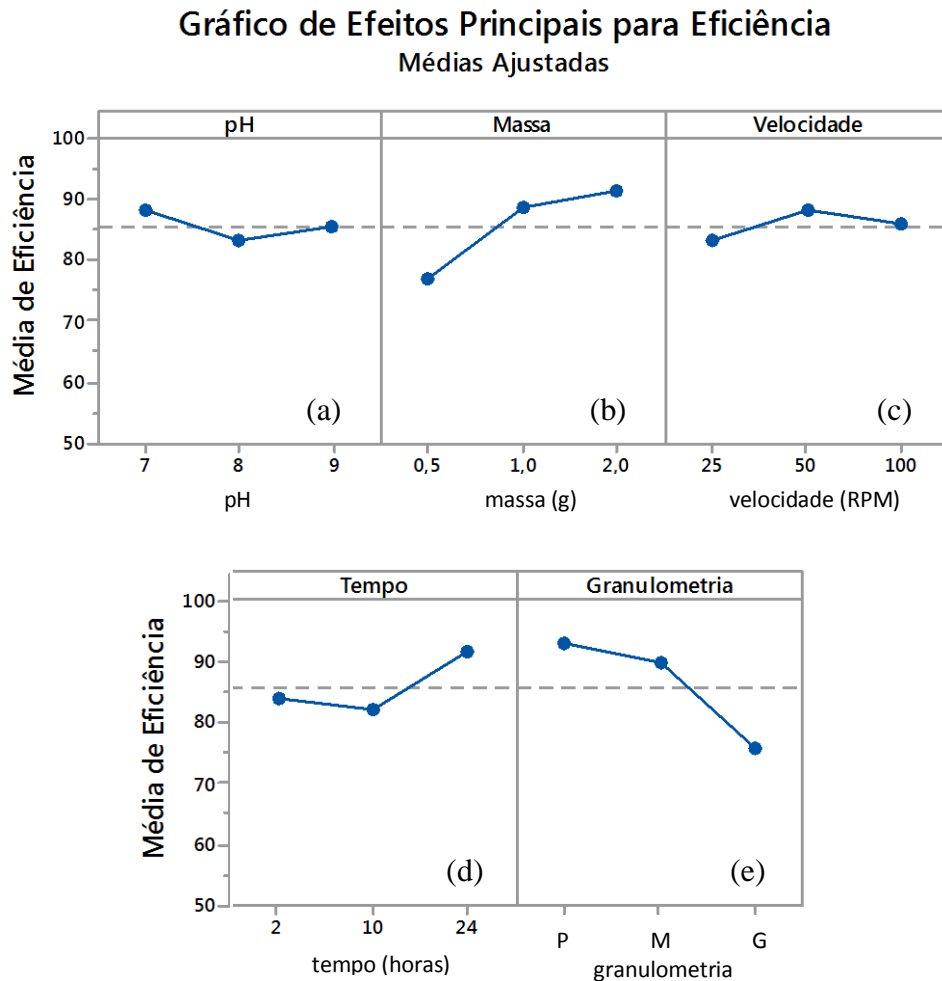
**Figura 11** – Resultados dos ensaios de repetitividade realizados na condição ótima de eficiência.

Com o auxílio do programa Minitab<sup>®</sup>, foram elaborados gráficos de análise de efeitos principais para eficiência de remoção de fósforo das variáveis, que melhor representam a influência de cada um dos parâmetros testados, assim como gráficos de interação das variáveis e influência na eficiência de remoção de fósforo a, que demonstra a influência simultânea que mais de um parâmetro exerce no resultado final de eficiência, os quais serão apresentados mais adiante.

#### **4.1.2.1 Efeitos Individuais dos Parâmetros na Eficiência de Remoção de Fósforo**

A Figura 12 apresenta os efeitos individuais de cada um dos 5 parâmetros na eficiência de remoção de ortofosfato em amostra sintética. Os valores de eficiência apresentados no gráfico são resultado da média de cada condição (de pH, massa de substrato, velocidade da mesa agitadora, tempo de contato e granulometria do substrato realizada). Por exemplo, no gráfico do primeiro quadro, os 32 experimentos foram divididos em três grupos: o primeiro grupo refere-se a todos os ensaios onde foi utilizada solução com valor de pH igual a 7, no segundo grupo igual a 8 e no terceiro igual a 9 e a média de cada um desses grupos é apresentada no gráfico.

**Figura 12** – Gráfico de análise de efeitos principais para eficiência das variáveis: médias ajustadas dos resultados para pH (a), massa (b), velocidade (c), tempo (d) e granulometria (onde P = < 200 $\mu$ m, M = >200 e <500 $\mu$ m e G = >500 e <1000 $\mu$ m) (e).



Analisando os resultados obtidos, é possível verificar que os parâmetros referentes às características do substrato (massa e granulometria) são predominantemente mais influentes nos resultados de eficiência, quando comparados com os demais parâmetros. Observa-se também, que a maior média de eficiência foi a de condição realizada com menor granulometria (92,5%). Nesta condição, todos os resultados mostraram-se superiores a 90 % de eficiência. A menor média de eficiência foi verificada também no parâmetro granulometria, para a condição de maior granulometria. A média foi de 75,5 % e, nesta condição, encontram-se os dois experimentos que obtiveram os menores resultados: o ensaio número 9 (eficiência = 51,3 %, pH valor 7, massa = 0,5 g, velocidade = 25 RPM, tempo = 10 h e granulometria = grande) e o ensaio 27 (eficiência = 50,9 % , pH = 8, massa = 0,5 g, velocidade = 100 RPM, tempo = 30 min, granulometria = grande). Além da granulometria utilizada, estes dois experimentos apresentam em comum também a massa utilizada de 0,5 g.

#### **4.1.2.2 Efeito da Interação dos Parâmetros na Eficiência**

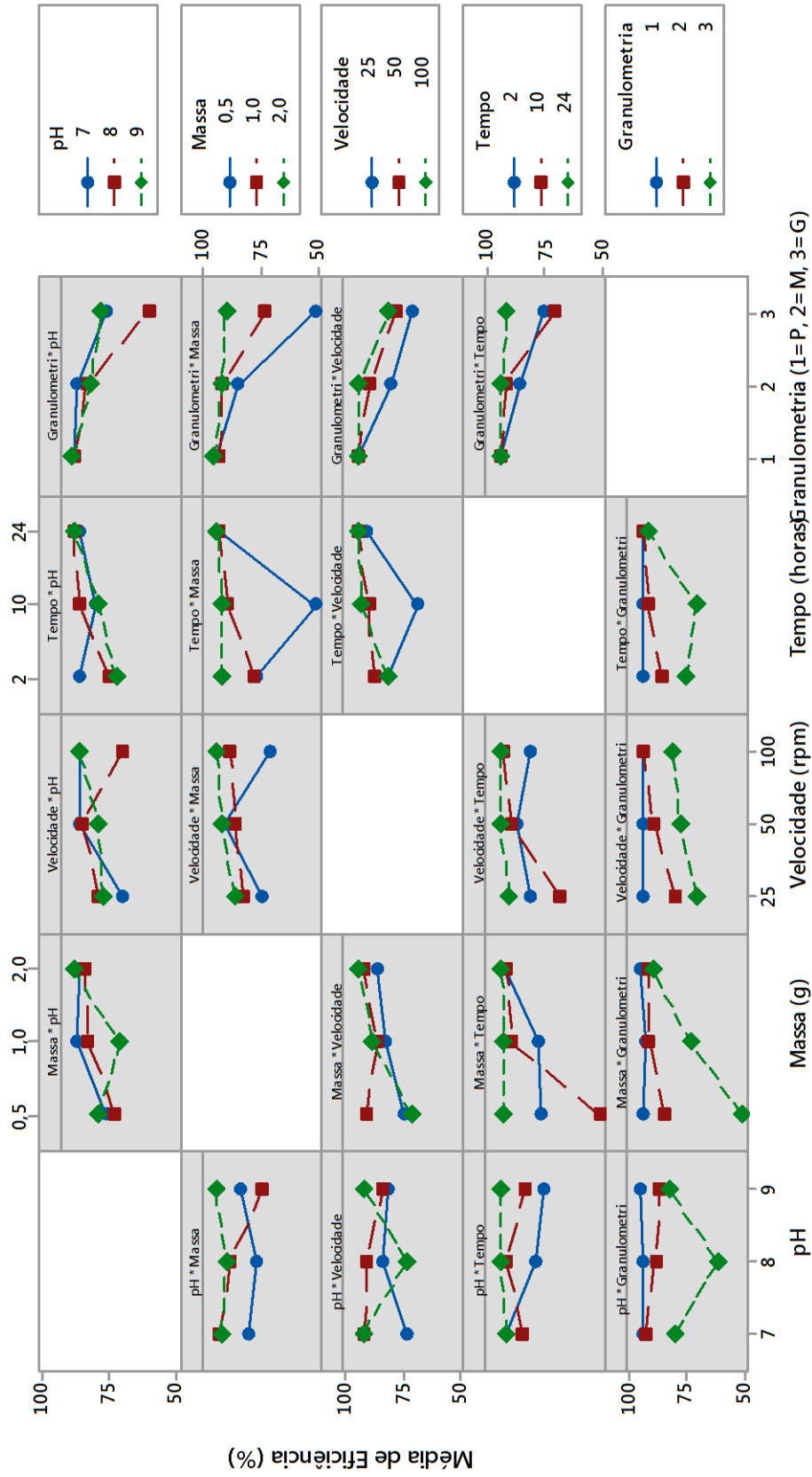
A Figura 13 mostra como interagem os parâmetros na influência dos resultados. São apresentados gráficos da média de eficiência dos experimentos sob determinada condição, e como esta se comporta em relação à outra condição.

Algumas informações importantes são verificadas a partir desses resultados:

- No gráfico Granulometria vs. Massa, observa-se que o efeito negativo da granulometria maior pode ser consideravelmente minimizado através do uso de maior quantidade em massa do substrato. Este fenômeno também ocorre, em menor escala, para tempo, pH e velocidade, concluindo-se então que, quando utiliza-se substrato com maior granulometria, a condição fica mais dependente dos outros fatores. Já para granulometria menor, os outros fatores tornam-se irrelevantes;
- O tempo de contato entre a solução de fósforo e o substrato também apresentou comportamento semelhante ao descrito anteriormente. Para o tempo de 24 horas, a maioria dos ensaios apresentaram bom desempenho e a eficiência de remoção não dependeu tanto dos demais fatores, como ocorreu para os tempos de 2 e 10 horas.

Figura 13 – Interação das variáveis e influência na eficiência de remoção de fósforo.

## Gráfico de Interação para Eficiência Média dos Dados



## 4.2 Variação das Conchas de Moluscos Para Produção do Substrato

Buscando avaliar a influência da heterogeneidade do substrato escolhido na eficiência de remoção do ortofosfato, foram realizados ensaios com 3 diferentes conchas, conforme descrito anteriormente e apresentado na Tabela 9:

**Tabela 9** – Descrição dos substratos utilizados nos ensaios de variação de conchas de moluscos.

| <b>Amostras</b> | <b>Espécie</b>                     | <b>Origem</b>            | <b>Localização</b>         |
|-----------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| <b>A</b>        | <i>Ostrea edulis</i> (ostras)      | Represa Billings         | São Bernardo do Campo – SP |
| <b>B</b>        | <i>Venerupis pulara</i> (mariscos) | Feira livre              | Santo André – SP           |
| <b>C</b>        | <i>Venerupis pulara</i> (mariscos) | Central de abastecimento | Santo André – SP           |

Como estudo preliminar, foi realizada análise de carbono orgânico total nas três espécies. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

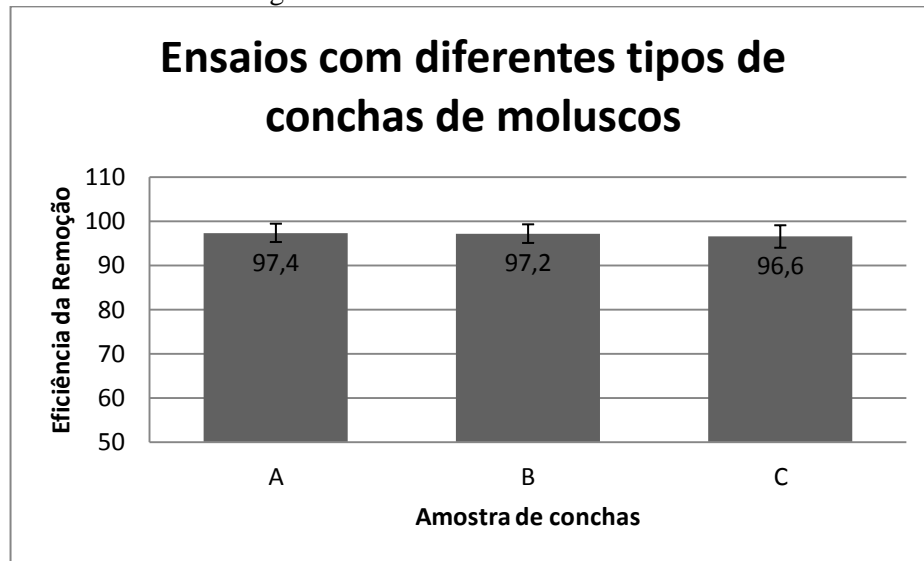
**Tabela 10** – Resultados de carbono orgânico total (COT) encontrado nos substratos obtidos através das três diferentes amostras de conchas utilizadas.

| <b>Amostras</b> | <b>COT (g)</b> | <b>COT (%)</b> |
|-----------------|----------------|----------------|
| <b>A</b>        | 0,22           | 7,2            |
| <b>B</b>        | 0,11           | 3,7            |
| <b>C</b>        | 0,09           | 3,1            |

Observou-se resultados semelhantes nas amostras de substrato proveniente de conchas de marisco (mesma espécie e de fontes diferentes) e um valor consideravelmente maior no material proveniente de conchas de ostras (espécie diferente).

Para os ensaios de remoção de fósforo (realizados na condição ótima obtida na análise multivariada), foram encontrados os seguintes resultados (Figura 14):

**Figura 14** – Eficiência de remoção de fósforo em solução aquosa considerando substratos obtidos através de conchas de 3 diferentes origens.



Os resultados evidenciam que embora de origens e/ou lotes diferentes, o material manteve o mesmo desempenho na adsorção de fósforo em água, sugerindo certa homogeneidade nas características estruturais que contribuem para o processo de adsorção.

Como complemento aos estudos das características das conchas de moluscos, realizou-se uma pesquisa de literatura buscando trabalhos onde este material foi caracterizado. Os resultados encontrados apresentam-se na Tabela 11.

**Tabela 11** – Métodos e resultados encontrados em artigos e trabalhos da literatura em que foram realizadas caracterização de conchas de moluscos (considerando diferentes espécies).

| <i>Material caracterizado</i>                 | <i>Artigo</i>   | <i>Método de caracterização Utilizada</i>  | <i>Parâmetros composição química</i>  | <i>Uso para adsorção</i> |
|---|---|--|---|--------------------------|
| Concha de ostras<br><i>Crassostrea gigas</i>  | In situ distribution and characterization of the organic content of the oyster shell<br><i>Crassostrea gigas</i> (Mollusca, Bivalvia) (Dauphina <i>et al.</i> , 2013) | - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)<br>- Microscopia de Fluorescência<br>- Coloração laranja de acridina<br>- Microscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)<br>- Difração de raio-X (XRD) | Na – 5000 ppm<br>Mg – 4800 ppm<br>P – 900 ppm<br>S – 1200 ppm<br>Mn – 100 ppm<br>Fe – 400 ppm<br>Sr – 1000 ppm                  | Não                      |
| Mexilhão ( <i>Mytilus galloprovincialis</i> ) | Mercury removal using ground and calcined mussel shell. (Rodríguez, <i>et al.</i> , 2013)   | - XRD<br>- absorção atômica/emissão atômica<br>- análise de área superficial e porosidade  | C <sub>total</sub> -127 g/kg<br>S - 2,2 g/kg<br>N - 3,6 g/kg<br>Cl - 11 g/kg<br>Na - 5,5g/kg<br>K - 81 mg/kg<br>Ca - 298,1 g/kg | Mercúrio                 |

|   |  |   |  |                   |
|---|--|---|--|-------------------|
|   |  |   | Mg – 1,0 g/kg<br>Al – 94 mg/kg<br>Fe – 245 mg/kg<br>Mn – 15 mg/kg<br>Zn – 8 mg/kg<br>Cu – 7 mg/kg<br>P – 656 mg/kg   |                   |
| Mexilhão (espécie não especificada)   | Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells. (Xiong, <i>et al.</i> , 2011)   | - Espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX)<br>- XRD  | MgO – 0,20%<br>CaO - 52,6%<br>SiO <sub>2</sub> - 2,1%<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,4%<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,15%<br>K <sub>2</sub> O - 0,05%<br>Na <sub>2</sub> O - <0,01%   | Fósforo           |
| Ostras ( <i>Crassostrea gigas</i> ) e Mexilhão ( <i>Perna perna</i> )                                     | Resíduo sólido da malacocultura caracterização e potencialidade de utilização de conchas de ostras ( <i>crassostrea gigas</i> ) e mexilhão ( <i>Perna perna</i> ). (Silva, 2007) | - Termogravimetria (TGA)<br>- XRD<br>- Espectrometria de FRX<br>- MEV<br>- Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em chama (AAS)<br>- Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Forno de Grafite (GF AAS)<br>- Análise Elementar (CHN-S)<br>-FTIR | SiO <sub>2</sub> - 0,91 %<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,42 %<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,05 %<br>CaO - 48,3 %<br>Na <sub>2</sub> O - 0,98 %<br>K <sub>2</sub> O - 0,07 %<br>MnO - N.D*<br>TiO <sub>2</sub> - 0,03 %<br>MgO - 0,68 %<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 0,15 %<br>SrO - 0,13%<br>P.F. **- 43,9% | Fosfatos<br>Cobre |
| Ostra (espécie não especificada)  | Recycling waste oyster shells for eutrophication control. (Kwon <i>et al.</i> , 2004)  | - Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)<br>- XRD  | Ca – 37,4%<br>Na – 0,594%<br>Mg – 0,269%<br>K- 0,012%<br>Fe – 0,034%<br>Al – 0,036%<br>Mn – 0,011%<br>Cu – 0,001%<br>Zn – 0,011%<br>Sr – 0,091%<br>Si – 0,023%   | Fósforo           |
| Ostras e amêijoas ( <i>Crassostrea Gigas</i> , <i>Corbicula fluminea</i> , <i>Mercenaria mercenaria</i> ) | Using pretreated waste oyster and clam shells and microwave hydrothermal treatment to recover boron from concentrated wastewater – (Tsai <i>et al.</i> , 2011)                   | - XRD<br>- MEV  | CaO – 95,26 %<br>MgO - 0,80 %<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,07 %<br>SrO – 0,20 %<br>SO <sub>3</sub> - 0,55 %<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,12 %<br>K <sub>2</sub> O - 0,03 %   | Boro              |
| <i>Mytilus edulis</i>   | Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation, characterization, and its effect on the mechanical   | - XRD<br>- MEV<br>- FTIR<br>- Análise de distribuição de tamanho  | Presença de CaCO <sub>3</sub> (difração)   | Não               |



|   |   |  |  |                       |
|---|---|--|--|-----------------------|
|   | properties on polypropylene composites (Li <i>et al.</i> , 2012)  |  |  |                       |
| Conchas de mariscos Amêijoia (espécie não especificada) | Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoia (Paiva, 2011)   | - XRD<br>- Avaliação de superfície específica e volume de poros<br>- MEV | Presença de CaCO <sub>3</sub> (difração)   | Corante têxtil        |
| Matsu (ostras – sem especificação de espécie)           | Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments (Asaoka <i>et al.</i> , 2009) | - XRD<br>- análise elementar<br>- MEV                                    | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - 569 mg/g<br>Ca - 404 mg/g<br>C - 19,9 mg/g<br>Na - 4,1 mg/g<br>N - 1,8 mg/g<br>Mg - 0,94 mg/g<br>Sr - 0,43 mg/g<br>Zn - 0,03mg/g<br>K - 0,02 mg/g<br>Mn - 0,02 mg/g<br>Fe - 0,009 mg/g | Sulfeto de hidrogênio |

\* n.d. = não detectado.

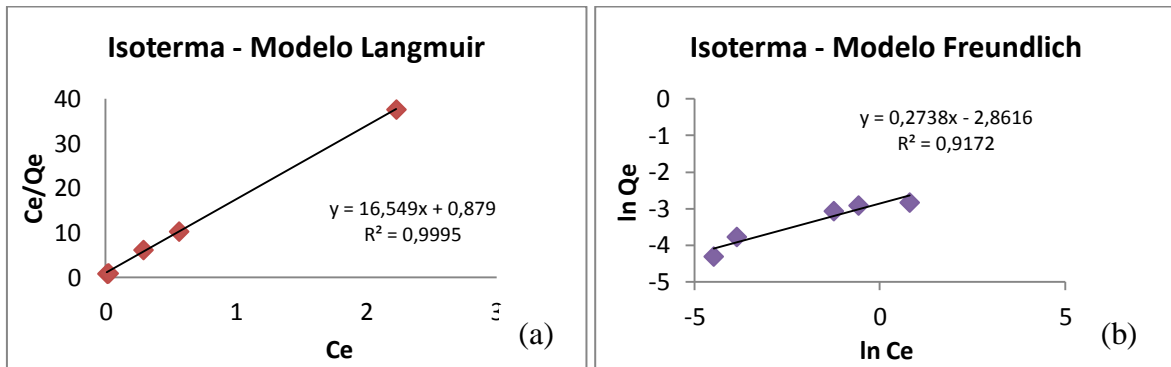
\*\* P.F = Perda ao Fogo (na técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raio X).

Embora a diversidade nos métodos e parâmetros estudados em cada estudo, observa-se algumas características comuns entre os diferentes materiais, verificando-se que os componentes majoritários são Carbono, Cálcio, Sódio e Magnésio.

### 4.3 *Isotermas de Adsorção*

Através dos dados obtidos nos experimentos com variação de concentração das soluções de ortofosfato, foi calculada a capacidade de adsorção do substrato utilizado ( $Q_e$ ), para cada valor de concentração inicial de ortofosfato e, com estes resultados, foi feito o ajuste para as equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich. As equações obtidas e a reta ajustada podem ser observadas na Figura 15 (a e b).

**Figura 15** – Isotermas de adsorção obtidas através do modelo Langmuir (a) e Freundlich (b).



No modelo de Langmuir, observando-se a equação da reta obtida para o caso estudado, foi possível obter os valores da constante de Langmuir ( $K_L = 0,06 \text{ L.g}^{-1}$ ) e da constante relacionada com a energia de adsorção ( $Q_m = 18,83 \text{ L.mg}^{-1}$ ). Para o modelo Freundlich, o valor da constante de Freundlich encontrado foi de  $17,49 \text{ mg.g}^{-1}$  e o valor de  $n$  encontrado foi de  $3,75$ . Os valores de  $R^2$  obtidos indicam que os dados apresentam melhor correlação no modelo Langmuir, sendo esta a melhor representação da situação estudada.

Nesse sentido, pode-se dizer que a superfície do sólido é coberta por um número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida; todos os sítios de adsorção são equivalentes na superfície uniforme (plana) e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro (a adsorção de uma molécula independe da ocupação dos sítios vizinhos). A adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de analito. De acordo com o modelo, a quantidade máxima de adsorção para o sistema estudado ( $Q$ ) é de  $18 \text{ mg.g}^{-1}$ .

No trabalho conduzido por Chen *et al.* (2013), onde foi utilizado um biomaterial cerâmico, sintetizado com conchas de vieiras para remoção de fósforo da água foi alcançado um valor de capacidade máxima de adsorção de  $13,6 \text{ mgP g}^{-1}$  de substrato. Chen et al. (2013) listaram valores de capacidade máxima de adsorção de fósforo para diversos materiais. Os dados pesquisados no trabalho de Chen et al. (2013), assim como os resultados de alguns outros trabalhos de referencia para a presente pesquisa são apresentados na tabela 12.

**Tabela 12** – Valores de capacidade máxima de adsorção encontrados na literatura para diferentes substratos.

| <b>Substrato Utilizado</b>                | <b>Capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Referência</b>         |
|---|--|---------------------------|
| <b>Lama Vermelha</b>                      | 113,9  | Li et al. (2006)          |
| <b>Ferro impregnado com miolo de coco</b> | 70,9   | Krishnan e Haridas (2008) |
| <b>Mesoporus ZrO<sub>2</sub></b>          | 29,7   | Liu et al. (2008)         |
| <b>Óxido de ferro</b>                     | 8,0  | Zeng et al. (2004)        |
| <b>Escória de aço</b>                     | 5,0  | Xiong et al. (2008)       |
| <b>Óxido de nióbio hidratado</b>          | 0,2  | Rodrigues e Silva (2009)  |
| <b>Conchas de Mexilhões</b>               | 6,95   | Xiong, et al. (2011)      |
| <b>Concha de Gastrópode</b>               | 49,02  | Oladoja et al. (2012)     |
| <b>Biomaterial Cerâmico</b>               | 13,6   | Chen et al. (2013)        |
| <b>Conchas de Mariscos</b>                | 18,0   | Presente trabalho         |

Fonte: Chen et al. (2013) (adaptado)

Verifica-se que os valores de capacidade máxima de adsorção encontrados nos diversos trabalhos pesquisados são bem abrangentes, já que o mecanismo de adsorção é muito dependente das características físicas e químicas das superfícies dos materiais. Muitos materiais adsorventes possuem sua capacidade potencializada ao passarem por processos de síntese, calcinação, oxidação, etc. O presente trabalho buscou avaliar o material in natura, visando manter a simplicidade e baixo custo para que a potencial aplicação em larga escala seja competitiva.

#### **4.4 Ensaios com Amostras de Efluentes**

Os efluentes utilizados nesta etapa do experimento são provenientes de estações de tratamento, sendo uma amostra de tratamento por bioreatores de membranas submersas (BRM) e a outra por lagoas de estabilização. As amostras foram caracterizadas e o ensaio de remoção de fósforo foi realizado na condição de melhor eficiência (obtido na etapa anterior). Os resultados são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13** – Caracterização e resultados de eficiência de remoção de fósforo para as amostras de efluentes analisadas.

|  | <b>Efluente MBR</b> | <b>Efluente Lagoa</b> |
|--|---------------------|-----------------------|
| <b>pH</b>  | 6,7                 | 7,3                   |
| <b>Turbidez (UNT)</b>                              | 0,32                | 22,8                  |
| <b>Condutividade (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b> | 482                 | 552                   |
| <b>Cor (UC)</b>                                    | 39                  | 109                   |
| <b>DBO (mg/L)</b>                                  | 6                   | 24,3                  |
| <b>DQO (mg/L)</b>                                  | 30                  | 65                    |
| <b>Concentração inicial de ortofosfato (mg/L)</b>  | 3,9                 | 0,5                   |
| <b>Quantidade de substrato utilizada (g)</b>       | 3                   | 1                     |
| <b>Eficiência (%)</b>                              | 91                  | 86                    |

Observa-se nos estudos que, embora alcançada elevada eficiência de remoção em ambas as amostras, os resultados ficaram abaixo do atingido considerando as mesmas condições em amostras sintéticas. Possíveis causas para os resultados pode ser a competição do processo de adsorção devido a presença de outros íons na matriz estudada. O efeito de íons na eficiência de remoção de fósforo foi avaliada no trabalho de Chen *et al.* (2014), onde os autores utilizaram um biomaterial cerâmico, sintetizado com conchas de vieiras para remoção de fósforo da água. No trabalho verificou-se que os íons como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  inibem consideravelmente o processo de sorção. No trabalho conduzido por Pereyra *et al.* (2014), foi utilizado material a base de conchas de ostras, mexilhões e corais triturados em duas formas: *in natura* e pirolisado. No estudo também foi realizada comparação entre a eficiência obtida em soluções sintéticas de fósforo e em efluente doméstico. No mesmo estudo, verificou-se eficiência acima de 95% em todos os experimentos onde foi utilizado material pirolisado, mas para os materiais *in natura* os valores de eficiência alcançaram 59% em amostras sintéticas de água e 17% em efluentes domésticos.

#### **4.5 Possíveis Utilizações Para o Substrato Após Tratamento**

Uma importante questão relacionada ao tratamento de efluentes por adsorção é a da destinação final dos resíduos gerados por este tratamento. Ao final do processo, quando já se utilizou da máxima capacidade de adsorção do substrato, há necessidade de substituição do material, e o substrato saturado precisa de uma destinação que, em muitos casos, são aterros sanitários ou incineração, dependendo do grau de periculosidade que apresenta. Esta

característica acaba sendo uma das principais desvantagens do processo de adsorção, considerando o alto custo das destinações citadas e, principalmente, o fato destas destinações não serem soluções definitivas para o resíduo e para o contaminante que este carrega.

Segundo o artigo 9 da Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 (BRASIL, 2010), que institui a política nacional dos resíduos sólidos, deve ser seguida a seguinte priorização na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos: não utilização, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Neste sentido, a busca prioritária de formas de reutilização e/ou reciclagem para os resíduos é de extrema importância para processos mais sustentáveis.

Considerando que o principal constituinte das conchas de moluscos é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), inúmeras são suas possibilidades de utilização, dentre elas, destacam-se: fabricação de cal (virgem e hidratada), fabricação de bloco e pavimentos para construção civil, utilização em adubos, correção de solo entre outras (Chieringhini, 2011).

Como exemplo de utilização do material *in natura*, pode-se citar a fábrica de reciclagem na Espanha, inaugurada 2004, com capacidade para reciclar até 80.000 toneladas conchas de mexilhões. O processo, que consiste na trituração das conchas e aquecimento a 500 °C gera como resultado carbonato de cálcio com até 90% de pureza que, segundo a empresa, pode ser utilizado como matéria-prima na indústria cimenteira, em base de rodovias, como componente para rações de aves, como corretor de solos, na elaboração de tintas e na fabricação de papel ou de plástico (Gremi de Recuperació de Catalunya, 2015).

Os compostos mais utilizados para correção de pH de solos ácidos são o carbonato de cálcio ou de magnésio. Este último torna-se inviável quando o solo acumula grande concentração de magnésio. Fabricantes de carbonato de cálcio a partir de conchas naturais afirmam que este oferece resultados mais rápidos que o carbonato de cálcio de origem mineral, por ser mais solúvel e reagir mais rapidamente com o solo (Cysy, 2016).

Levando-se em conta que o resíduo do processo de adsorção terá como característica não só a presença de carbonato de cálcio, mas também os íons fosfatos removidos da água, além de outras substâncias presentes no efluente que possam ter sido adsorvidas, podem ser considerados outros usos para o resíduo, como por exemplo, componentes de insumos para a adubação.

A resolução CONAMA 375, de 29 de Agosto de 2006 (BRASIL, 2006), define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitários, considerando que o lodo de esgoto sanitário constitui fonte de matéria orgânica e de nutrientes para as plantas e que sua aplicação no solo pode trazer

benefícios à agricultura, sendo esta uma alternativa que apresenta vantagens ambientais quando comparado a outras práticas de destinação final para lodos de esgoto sanitário. Contudo, a fim de garantir a riqueza de nutrientes necessária para o uso na agricultura e evitar a utilização de materiais que possam conter elementos tóxicos ou patogênicos, são definidos critérios e parâmetros exigidos como características dos resíduos a serem utilizados. Estes parâmetros estão descritos na Tabela 14.

**Tabela 14** – Parâmetros para uso de lodos de ETE na agricultura.

|   |  |
|---|--|
| <b>Parâmetros para o potencial agrônômico</b> | Carbono orgânico; Fósforo total; Nitrogênio Kjeldahl; Nitrogênio amoniacal; Nitrogênio nitrato/nitrito; pH em água ; Potássio total; Sódio total; Enxofre total; Cálcio total; Magnésio total; Umidade; e Sólidos voláteis e totais. |
| <b>Presença de substâncias inorgânicas</b>    | Arsênio; Bário; Cádmio; Chumbo; Cobre; Cromo; Mercúrio; Molibdênio; Níquel; Selênio; Zinco.  |
| <b>Presença de substâncias orgânicas</b>      | Benzenos Clorados, Esteres de ftalatos, Fenóis não clorados, Fenóis clorados, Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Poluentes orgânicos persistentes (POP's)  |
| <b>Presença de organismos patogênicos</b>     | Coliformes termotolerantes; Ovos viáveis de helmintos; <i>Salmonella</i> ; e Vírus entéricos.  |

**Fonte:** Resolução CONAMA 375, 2006 (BRASIL, 2006).

Desta forma, pode-se observar que o resíduo da adsorção de fósforo apresenta potencial para ser utilizado em conjunto com outros substratos, fonte de matéria orgânica, por possuir em sua característica elementos com potencial agrônômico (Fósforo, Potássio, Sódio, Cálcio e Magnésio). Em relação aos parâmetros orgânicos, inorgânicos e patogênicos é importante sempre avaliar a procedência do efluente a ser tratado. Se for considerado que o efluente tratado no sistema de adsorção seria doméstico e proveniente de tratamento secundário (como lagoas de estabilização, lodos ativados, MBRs entre outros), pode-se dizer que os valores das substâncias tóxicas citadas dificilmente ultrapassariam os limites estipulados pela legislação.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo demonstrou que as conchas de moluscos são eficazes na adsorção de fósforo presente em amostras sintéticas, apontando seu potencial para utilização em tratamento de efluentes e, ao mesmo tempo, reduzindo a quantidade de resíduos que seriam enviados diretamente a aterros sanitários sem qualquer utilidade, proporcionando a estes uma destinação mais nobre, uma vez que o substrato pós-tratamento tem potencial de ser utilizado para fins agrícolas, segundo resolução CONAMA 375 de 2006.

Através da análise multivariada, foram identificados três fatores que mais influenciaram a eficiência na remoção de fósforo: granulometria do substrato, massa do substrato e tempo de contato entre amostra e substrato, sendo que a granulometria de menor tamanho (menor que 200  $\mu\text{m}$ ), massa de substrato em maior quantidade (2 g) e maior tempo de contato (24 h) foram as condições que garantiram melhor eficiência para a remoção de fósforo de soluções aquosas, sendo que, apenas a presença de uma destas condições no experimento é suficiente para obtenção de elevados valores de remoção (maiores que 97%)

Os ensaios com conchas provenientes de diferentes fontes apontaram resultados semelhantes para os diferentes materiais testados, mantendo os altos índices de eficiência, em torno de 97%. Estes resultados ampliam a viabilidade de aplicação do tratamento em larga escala, já que o material poderá ser obtido através de resíduos de diversas fontes.

Em relação às amostras de efluentes, foi observada eficiência elevada para remoção de fósforo (91 e 86%), embora não alcançados os valores obtidos em amostras de soluções sintéticas de fósforo, provavelmente por conta de interferentes presentes nas amostras de efluentes.

Por fim, verifica-se que ainda são necessários aprimoramentos no processo principalmente visando intensificar a eficiência de remoção de fósforo em condições naturais, porém verifica-se o seu potencial para aplicação em larga escala como etapa terciária em tratamento de efluentes.

## 6 PERSPECTIVAS

O potencial demonstrado pelas conchas de moluscos na adsorção de fósforo dissolvido abrem possibilidades para aprimorar cada vez mais os estudos, conduzindo a sistemas mais robustos e aplicáveis a um sistema de tratamento terciário de efluentes, além de abrir outras possibilidades de utilização. Algumas perspectivas neste sentido são:

- Estudos de eficiência da adsorção de fósforo dissolvido em conchas de moluscos empregando um sistema em fluxo contínuo ou outras intermitente;
- Análise da eficiência de remoção de fósforo considerando a presença de outros íons no sistema, buscando identificar possível competição dos íons no processo de adsorção;
- Utilização de conchas de moluscos como substrato em sistemas do tipo *constructed wetlands* (alagados construídos);
- Utilização de conchas de moluscos como substrato em ambientes de sistema fechado, com vistas na utilização de controle do ambiente em aquários;
- Utilização do substrato diretamente em ambientes aquáticos, visando o controle da eutrofização.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS.** Índice de Qualidade de Água. Disponível em <<http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>>. Acesso em 24 de Março de 2015.
- ALI, I.; ASIM, M. & KHAN, T.A. 2012.** Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 130, p. 170-183, 2012.
- APHA; AWWA & WEF. 2012.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 22<sup>nd</sup> ed., Washington, 2012.
- ASAOKA, S., YAMAMOTO, T., KONDO, S., HAYAKAWA, S. 2009.** Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments. *Bioresource Technology* 100 (2009) 4127–4132.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 24511. 2012.** Atividades relacionadas aos serviços de água potável e de esgoto - diretrizes para a gestão dos prestadores de serviços de esgoto e para a avaliação dos serviços de esgoto. Rio de Janeiro, 2012. 68 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12772. 1992.** Água – Determinação de Fósforo. Rio de Janeiro, 1992. 9 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9648. 1986.** Estudo de Concepção de Sistemas de Esgoto Sanitário. Rio de Janeiro, 1986. 5 p.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I., CONEJO, J. G.; MIERZWA, J. C. de; BARROS M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N. & EIGER, S. 2005.** Introdução à Engenharia Ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável / 2 ed. Prentice Hall, São Paulo, 2005.
- BRASIL. 2005.** Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo. Brasília, DF, 18 mai 2005.
- BRASIL. 2011.** Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, Poder Executivo. Brasília, DF, 16 mai 2011.
- BRASIL. 2010.** Lei Federal n. 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo. Brasília, DF, 02 ago 2010.

- BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.P.; ROYER, B.; JUNIOR, A.A.S.; SIMON, N.M.; PAVAN, F.A.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C. 2007.** Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. Química. Nova, Vol. 30, No. 3, 548-553. 2007.
- CETESB COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2015.** Índice do Estado Trófico. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/documentos/indices/04.pdf>>. Acesso em 24 de Março de 2015
- CHAO, I.R.S. 2006.** Remoção de fósforo de efluentes de estação de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. 2006.
- CHEN, N.; HU, W.; FENG, C.; ZHANG, Z. 2013.** Removal of phosphorus from water using scallop shell synthesized ceramic biomaterials. Environ Earth Sci 71 2133–2142. 2013.
- CHIERIGHINI, D.; BRIDI, R.; ROCHA, A.A. & LAPA, K.R. 2011.** Possibilidades do Uso das Conchas de Moluscos. 3<sup>rd</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo – SP. 2011.
- COSTA, A.R.S.; OLIVEIRA, B.M.C.; ARAÚJO, G.V.R.; SILVA, T.E.P. & EL-DEIR, S.G. 2012** Viabilidade do Uso de Conchas de Moluscos como Corretivo de Solos. III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Goiania – GO. 2012.
- CYSY MINERAÇÃO LTDA (Org.). 2016.** Calcário de conchas. Disponível em: <<http://www.cysy.com.br/>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2016.
- DABROWSKI, A. 2001.** Adsorption—from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224, 2001.
- DAUPHIN, Y., BALL, A.D., CASTILLO-MICHEL, H., CHEVALLARD, C, CUIF, J.P., FARRE, B, POUVREAU, S., SALOMÉ, M. 2013.** In situ distribution and characterization of the organic content of the oyster shell *Crassostrea gigas* (Mollusca, Bivalvia). Micron 44 (2013) 373–383. 2013.
- ESTEVES, F.A. 2011.** Fundamentos de limnologia. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.
- GALDÁMEZ, E.V.C. 2002.** Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. 2002. 133p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2002.
- GREMI DE RECUPERACIÓ DE CATALUNYA (Ed.). 2015.** Mejillones: de la mesa a la planta de reciclado. Recupera, Barcelona, n. 42, p.237, 01 dez. 2005. Disponível em: <<http://gremirecuperacio.org/revista-recupera.html?ficha=237>>. Acesso em: 03 de dezembro de 2015.

- GOPIXPIC.2015** . Ciclo do fósforo. Disponível em <[http://www.gopixpic.com/1538/ciclo-do-f%C3%93sforo/http:%7C%7Cwww\\*profpc\\*com\\*br%7Cciclofosforo2\\*JPG/](http://www.gopixpic.com/1538/ciclo-do-f%C3%93sforo/http:%7C%7Cwww*profpc*com*br%7Cciclofosforo2*JPG/)> Acesso em 15 de Janeiro de 2015
- HUANG W.Y.; ZHU R.H.; HE F.; LI, D.; ZHU, Y. & ZHANG, Y.M. 2013.** Enhanced phosphate removal from aqueous solution by ferric-modified laterites: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 679–687. 2013.
- KARAGEORGIU, K.; PASCHALIS, M. & ANASTASSAKIS G. N. 2007.** Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* A139 (2007) 447–452. 2007.
- KÖSE, T. E & KIVANÇ, B. 2011.** Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal* 178 (2011) 34– 39. 2011.
- KWON, H.B., LEE, C. W., JUN, B.S., YUN, J.D., WEON, S.Y., KOOPMAN, B. 2004.** Recycling waste oyster shells for eutrophication control. *Resources, Conservation and Recycling* 41 (2004) 75–82.
- LI, H.Y., TAN, Y.Q., ZHANG, L., ZHANG, Y.X., SONG, Y.H., YE, Y., XIA, M.S. 2012.** Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. *Journal of Hazardous Materials* 217– 218 (2012) 256– 262.
- LIU, Y.; SHENG, X.; DONG, Y. & MA, Y. 2012.** Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH. *Desalination* 289 (2012) 66–71. 2012.
- LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; PEREIRA-FILHO, E. R., FRACETO, L. F.; DIAS-FILHO, N. L.; ROSA, A. H. 2009.** Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. *Fuel*, 2009, Volume 88 (10), p. 1907-1914.
- LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY (Org.).** Periodic Table of Elements - Phosphorus. Disponível em: <<http://periodic.lanl.gov/15.shtml>>. Acesso em: 12 jan. 2015.
- MARGALEF, R. 2005.** Ecología. Editora Omega: Barcelona. 951p.
- MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I. & LOPES, E. J. 2014.** A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. *Revista Ambiente e Água* vol. 9 n. 3. p 445-458 - Jul. / Sep 2014.
- MOHEDANO, R. A.; COSTA, R. H. R.; TAVARES, F. A. & BELLI FILHO, P. 2012.** High nutrient removal rate from swine wastes and protein biomass production by full-scale duckweed ponds. *Bioresource Technology*, v. 112, p. 98-104, 2012.

- NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. 2007.** Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 3ª Ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.
- OLADOJA, N.A.; ABOLUWOYE, C.O.; OLOLADE, I.A.; ADEBAYO, O.L.; OLASENI, S.E.; ADELAGUN, R.O.A. 2012.** Intercalation of Gastropod Shell Derived Calcium Oxide in Clay and Application in Phosphate Removal from Aqua Medium. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51, 14637–14645. 2012
- OLIVEIRA, J. F. 2004.** Qualidade de Água para Consumo Humano. Lidel. pp. 259-276;335-345. Plano Nacional da Água. (2003). Capítulo 6.
- PAIVA, T.M.N. 2011.** Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoas. 2011. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. 2011.
- PELLEGRINI, J.B.R. 2005.** Fósforo na Água e no Sedimento na Microbacia Hidrográfica do Arroio Lino - Agudo – RS. 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Maria. 2005.
- ZAMORA, P.P.; MORAIS, J.L.; NAGATA, N. 2005.** Por Que Otimização Multivariada? *Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol.10, Nº 2, 106-110. 2005
- QASIM, S.R.** Wastewater treatment plants: planning, design and operation. 2<sup>nd</sup> Ed. Boca Raton: CRC Press; 1999.
- RITTMANN, B. E.; MAYER, B.; WESTERHOFF, P. & EDWARDS, M. 2011.** Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, v. 84, p. 846-853, 2011.
- RODRÍGUEZ, S.P, COUSO, A.B, MUÑOZ, J.C.N, ESTÉVEZ, M.A., SANJURJO, M.J.F., RODRÍGUEZ,E.A., DELGADO, A.N. 2013.** Mercury removal using ground and calcined mussel Shell. *Journal of Environmental Sciences* 2013, 25(12) 2476–2486.
- SÃO PAULO. 1976.** Lei Estadual nº997 de 31 de Maio de 1976. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. *Diário Oficial de São Paulo, Poder Executivo*. São Paulo, SP. 31 de Maio de 1976.
- SCHINDLER, D.W., Hecky, R.E.; FINDLAY, D.L.; STANTON, M.P.; PARKER, B.R.; PATERSON, M.; BEATY, K.G.; LYNG, M. & KASIAN, S.E.M. 2008.** Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 105, p.11254-11258, 2008.
- SILVA, D. 2007.** Resíduo Sólido da Malacocultura: Caracterização e Potencialidade de Utilização de conchas de ostras (*Crassostrea gigas*) e Mexilhão (*Perna perna*). Florianópolis, 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.
- SMOL, J.P. 2008.** Pollution of Lakes and Rivers – A paleoenvironmental perspective. 2ª Ed. Blackwell Publishing. 383 p.

- SOUZA, M.O.; RAINHA, K.P.; CASTRO, E.V.R.; CARNEIRO, M.T.W.D.; FERREIRA R.Q. 2015.** Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. *Quimica. Nova*, Vol. 38, No. 7, 980-986. 2015.
- SOUZA, D.A.1993.** Bacia do Riberão e Represa do Lobo: Bases Ecológicas para o Planejamento Regional, Manejo e Conservação. São Carlos. 1993. 158 p. Tese (Dissertação de Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- TSAI, H.C., LO, S.L., KUO, J. 2011.** Using pretreated waste oyster and clam shells and microwave hydrothermal treatment to recover boron from concentrated wastewater. *Bioresource Technology* 102 (2011) 7802–7806.
- TSUHACO, E. M. 2015.** Wetlands naturais e construídas. Disponível em: <<http://www.eesc.usp.br/sgs/semin2005/edson1.ppt#2>>. Acesso em: 22 mar 2015.
- UTAH STATE UNIVERSITY.** Triprotic Acid Titration with Strong Base. Disponível em <<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/H3A/H3A.html>>. Acesso em 16 de Janeiro de 2016.
- VIGHETTI, J. C. P. 2009.** Utilização de Biossorbentes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos. 2009. 78 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.
- VON SPERLING, M. 2005.** Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte, MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 3ª Edição, 2005.
- WAJIMA, T. RAKOVAN, J.F. 2013.** Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper sludge. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 435 (2013) 132– 138. 2013.
- WESTHOLM, L.J. 2006.** Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment? Department of Public Technology, Malardalen University, P.O. Box 883, SE-721 23. 2006.
- WETZEL, R.G. 2001.** Limnology: Lake and River Ecosystems. 3ed. San Diego, USA : Elsevier : Academic Press, 2001.
- WU, H.; ZHANG, J.; NGO, H.H.; GUO,W.; HU, Z.; LIANG, S.; FAN, J. & LIU, H. 2015.** A Review on the Sustainability of Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Design and Operation. *Bioresource Technology* 175. p 594–601. 2015.
- XIONG, J., QIN, J., ISLAM, E., YUE, M. WANG, W. 2011.** Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells. *Desalination* 276 (2011) 317–321.
- XU, J. & SHEN, G. 2011.** Growing duckweed in swine wastewater for nutrient recovery and biomass production. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 848-853, 2011.

- YANG, S.; DING, D.; ZHAO, Y.; HUANG, W.; ZHANG, Z.; LEI, Z. & YANG Y. 2013.** Investigation of phosphate adsorption from aqueous solution using Kanuma mud: Behaviors and mechanisms *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2013) 355–362. 2013.
- YDI, S.J. 2000.** Um Estudo dos Níveis de Espécies Solúveis de Fósforo em Córregos Urbanos, em Função das Características de Ocupação das Áreas Drenadas. 2000. Dissertação (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- YEOMAN, S.; STEPHENSON, T.; LESTER J.N. & PERRY, R. 1988.** The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review. *Environmental Pollution* 49 p. 183-233. 1988.
- YUAN, Z.; PRATT, S & BATSTONE, D. J. 2012.** Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 23, p. 878-883, 2012.
- ZAMORA, P.P.; MORAIS, J.L.; NAGATA, N. 2005.** Por Que Otimização Multivariada? *Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol.10, Nº 2, 106-110. 2005.
- ZONG, E.; WEI, D.; WAN, H.; ZHENG, S.; XU, Z.; ZHU, D. 2013.** Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide. *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 193–203. 2013.