

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONSTRUÇÃO CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL**

GABRIEL HENRIQUE GAVA

**ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO
AQUOSA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2018

GABRIEL HENRIQUE GAVA

**ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO
AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil, do Departamento Acadêmico de Construção Civil – DACOC, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

CURITIBA

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Por

GABRIEL HENRIQUE GAVA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, defendido e aprovado no primeiro semestre de 2018, pela seguinte banca de avaliação:

Profa. Orientadora – Karina Querne de Carvalho Passig, Dra.
UTFPR

Prof. Fernando Hermes Passig, Dr.
UTFPR

Prof. André Nagalli, Dr.
UTFPR

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças aos esforços de vários envolvidos, que merecem minha gratidão e reconhecimento.

Agradeço à minha família pelas oportunidades concedidas, por todo o apoio e incentivo ao longo de minha jornada.

À minha orientadora, Professora Karina Querne de Carvalho Passig pelos ensinamentos, dedicação e disponibilidade para me auxiliar em todos os momentos necessários.

Aos professores membros da banca avaliadora, Professor André Nagalli e Professor Fernando Hermes Passig, pela atenção e contribuições ao enriquecimento deste trabalho.

Ao técnico de laboratório Felipe Peretto do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas (NPT) pelo auxílio nos ensaios de massa específica real, superfície específica, porosimetria por intrusão de mercúrio e análises termogravimétrica e térmica diferencial.

Ao técnico de laboratório Alexandre Gonçalves do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) pelo auxílio no ensaio de difratometria de raio X.

Ao colega Lucas Lacerda Cabral pelo auxílio no ensaio do teor de hidróxido de cálcio fixado.

À Aldria Diana Belini pelos ensinamentos transmitidos e toda a ajuda concedida durante os experimentos realizados no Laboratório de Saneamento (LabSan).

À Izadora Consalter Pereira por todo o suporte e esclarecimentos prestados, especialmente durante a análise estatística dos dados coletados ao longo deste trabalho.

À Daiane Cristina de Freitas pela prestatividade e auxílio durante as análises físicas do adsorvente.

À todos que diretamente e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

GAVA, Gabriel H. **Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção de fósforo em solução aquosa.** 2018. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

Diante do esgotamento das reservas naturais de fósforo, neste trabalho foi avaliada a utilização de cerâmica vermelha como adsorvente alternativo de baixo custo. A escolha por este resíduo se dá pela possibilidade de conferir-lhe adequada reciclagem após seu uso na construção civil. Foi avaliado o potencial de 5 faixas granulométricas do material na remoção de fósforo PA em solução aquosa. O adsorvente foi caracterizado físico-quimicamente pela granulometria (foram estudados resíduos compreendidos nas faixas granulométricas de 0,6 mm – 1,2 mm; 1,21 mm – 2,4 mm, 2,41 mm – 4,8 mm, 4-81 mm – 6,3 mm e 6-31 mm – 9,5 mm), material volátil e de cinzas, massa específica real, Difratomia de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (ATG) e Térmica Diferencial (ATD), porosimetria por intrusão de mercúrio, superfície específica de Blaine e teor de hidróxido de cálcio fixado por Chappelle modificado. Procederam-se os ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico elaborado com composto central rotacional (DCCR), variando massa de adsorvente e concentração inicial de adsorvato para cada uma das faixas estudadas. Os dados cinéticos obtidos por agitação a 150 rpm e 25°C e foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren. A eficiência de remoção de fósforo variou de 23,9% a 45,73% na faixa entre 0,6 mm – 1,2 mm; 14,73% a 39,83% entre 1,21 mm – 2,4 mm; 11,78% a 35,40% entre 2,41 mm – 4,8 mm; 6,73% a 30,83% entre 4-81 mm – 6,3 mm e 3,81% a 27,83% entre 6-31 mm – 9,5 mm, dependendo da massa de cerâmica e concentração inicial de fósforo. Os dados da cinética de adsorção foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem com R^2 acima de 0,97 para a maioria das granulometrias estudadas. Os resultados obtidos indicam que o resíduo apresenta eficiência de adsorção de fósforo similar ao carvão ativado.

Palavras-chave: Adsorção. Fósforo. Cerâmica vermelha. Reciclagem de resíduos. Segurança alimentar.

ABSTRACT

GAVA, Gabriel H. **Analysys of the utilization of ceramic residue adsorbents for the removal of phosphorus from aqueous solution**. 2018. 81 p. Work of Course Completion (Bachelor of Civil Engineering) - Federal Technology University - Parana. Curitiba, 2018.

Considering phosphate rock reserves scarcity, in this work was evaluated the use of ceramic residue as an alternative low-cost adsorbant. Reusing this waste represents a sustainable alternative to its disposal. It was evaluated the potential of 5 granulometric bands of the material in the removal of phosphorus from aqueous solution. The adsorbents were physico-chemically characterized by its granulometry (materials retained in the bands 0.6 mm - 1.2 mm; 1.21 mm - 2.4 mm; 2.41 mm - 4.8 mm; 4.81 mm – 6.3 mm and 6.31 mm – 9.5 mm were studied), moisture content, volatile and ash content, real specific mass, X-Ray diffractometry, Thermogravimetric and Differential thermal analysis, mercury intrusion porosimetry, specific surface area (Blaine) and quantity of fixed Calcium Hydroxide (modified Chapelle test). The kinetic assays were carried out based on the statistical design elaborated with central composite rotational design (CCRD), varying ceramic mass and initial concentration of phosphorus for each of the studied bands. The kinetic data obtained were adjusted to the pseudo-first and pseudo-second order Lagergren models. The efficiency of adsorption of phosphorus varied from 23.9% to 45.73% between 0.6 mm - 1.2 mm; 14.73% to 39.83% between 1.21 mm - 2.4 mm; 11.78% to 35.40% between 2.41 mm - 4.8 mm; 6.73% to 30.83% between 4.81 mm – 6.3 mm and 3.81% to 27.83% between 6.31 mm – 9.5 mm, whit different values of mass and initial concentration of phosphorus. The adsorption kinetics data were better fitted to the pseudosecond order model with R^2 higher than 0.97 for most of the investigated granulometries. Thus, it was concluded that the ceramic residue can be adopted as an alternative adsorbent with efficiency values similar to activated carbon.

Keywords: Adsorption. Phosphorus. Ceramic residue. Waste recycling. Food security.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Relações entre solo, plantas e animais no ciclo do fósforo.....	18
Figura 2	-	Representação dos processos de adsorção e dessorção.....	26
Figura 3	-	Comparação entre superfície sólida natural e ativada	26
Figura 4	-	Curva analítica do fósforo	41
Figura 5	-	Gráfico de granulometria do material cerâmico.....	45
Figura 6	-	Gráfico de superfície específica em função dos grãos do adsorvente ..	44
Figura 7	-	Gráfico de diâmetro dos poros em função do volume intrudido de mercúrio	47
Figura 8	-	Termograma da análise termogravimétrica.....	46
Figura 9	-	Termograma da análise térmica diferencial	46
Figura 10	-	Composição química obtida pelo DRX.....	47
Figura 11	-	Gráfico da eficiência de remoção em função do tempo de contato	48
Figura 12	-	Gráficos de Pareto	52
Figura 13	-	Gráficos de normalidade dos resíduos e resíduos em função do número de ensaios	58
Figura 14	-	Curvas de nível e superfícies de respsota	60
Figura 15	-	Gráficos de desejabilidade.....	62

-

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Países detentores das maiores reservas fosfáticas e sua produção em 2017	18
Tabela 2 - Concentração total de fósforo em esgotos domésticos.....	20
Tabela 3 - Concentrações limites de fósforo em águas doces.....	22
Tabela 4 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção	25
Tabela 5 - Composição do RCC em algumas cidades brasileiras.....	28
Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos analisados e suas respectivas referências.	30
Tabela 7 - Parâmetros utilizados nos ensaios cinéticos.....	39
Tabela 8 - Massa específica e teores de umidade, cinzas e material volátil do adsorvente.....	43
Tabela 9 - Minerais e fórmula química constituintes do adsorvente.....	47
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem	48
Tabela 11 - Eficiências de remoção para variáveis resposta	50
Tabela 12 - Efeitos estimados para a remoção de PO_4^{-3}	50
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção de PO_4^{-3}	55
Tabela 14 - Análise de variância para obtenção dos modelos matemáticos.....	56
Tabela 15 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R^2) das variáveis resposta	57
Tabela 16 - Pares ótimos e suas eficiências de remoção	65

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
ATP	Trifosfato de Adenosina
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DP	Desvio padrão
DRX	Difratometria de Raios X
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
Fcal	Distribuição de Fisher calculada
Ftab	Distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade
G	Grau de liberdade
LABSAN	Laboratório de Saneamento
L	Linear
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação

NBR	Norma Brasileira
NPT	Núcleo de Pesquisas Tecnológicas
Q	Quadrático
QM	Quadrado médio
RCC	Resíduo da Construção Civil
RNA	Ácido ribunocleico
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos – Paraná
SQ	Soma Quadrática
t	Student
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2.3 JUSTIFICATIVA.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 FÓSFORO	17
3.1.1 Contexto Histórico.....	17
3.1.2 Reciclagem	19
3.1.3 Eutrofização	21
3.1.3.1 Legislação.....	22
3.1.4 Métodos de Remoção.....	24
3.2 ADSORÇÃO	25
3.3 CERÂMICA VERMELHA	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 ADSORVATO	31
4.2 ADSORVENTE	31
4.2.1 Caracterização Físico – Química do Adsorvente.....	31
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 CURVA ANALÍTICA DO ADSORVATO	43
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	44
5.2.1 Análise granulométrica	44
5.2.2 Análises físico-químicas	45
5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	49
6 CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento fundamental e insubstituível nos processos celulares dos organismos vivos. Sua aplicação, sob a forma de fertilizante agrícola, é essencial para que a produção global de alimentos seja capaz de suprir a demanda da população (UNEP, 2011). Este nutriente é principalmente obtido por meio da extração de rochas fosfáticas, recurso finito e de distribuição geográfica heterogênea.

Mudanças na produção alimentar, saúde pública e tecnologia foram responsáveis por interromper o ciclo natural do fósforo ao longo dos dois últimos séculos (ASHLEY et al., 2011). Como consequência, o recurso tem se tornado cada vez mais caro e escasso, ameaçando a segurança alimentar mundial (SUTTON et al., 2013). Assim, há crescente interesse por parte da comunidade científica em estudar alternativas que viabilizem a reciclagem do elemento.

As águas residuárias, sejam de origem doméstica, comercial ou industrial, possuem consideráveis concentrações de fósforo dissolvido, que pode ser retirado dos despejos para posterior reciclagem. Além disso, o excesso do elemento em ambientes aquáticos pode desencadear o fenômeno da eutrofização.

De acordo com Esteves (1998), a eutrofização é o aumento descontrolado de algas e demais plantas em um ecossistema, consequência da excessiva oferta nutricional no corpo hídrico. Este crescimento acarreta na diminuição do oxigênio local e na toxificação do líquido, provocando impactos como alta mortalidade de peixes e aumento de custos para purificação das águas (CHAO, 2006).

Para que o problema seja minimizado, é necessário promover remoção efetiva de fósforo antes do lançamento dos despejos junto aos corpos receptores. A remoção de fósforo é usualmente realizada pela combinação entre processos biológicos e químicos. Contudo, o processo químico gera lodo com concentrações de metais pesados, que muitas vezes impossibilitam o reuso do nutriente como fertilizante (PRATT et al., 2012).

A remoção via adsorção torna possível a reciclagem do fósforo retirado dos efluentes. O processo é baseado na acumulação do adsorvato na interface entre a água contaminada e algum material poroso, e pode apresentar eficiência de remoção de até 90% com utilização óxidos de alumínio e ferro, silicatos, zeólita e

carvão ativado como adsorventes. Contudo, tais materiais têm custo elevado, o que impulsiona a busca por substitutos mais viáveis economicamente (OZACAR; SENGIL, 2003; METCALF; EDDY, 2003).

Com base em dados da ABRELPE (2016), estima-se que a construção civil descarte de 9 a 11,3 milhões de toneladas de cerâmica vermelha anualmente no Brasil, o que dificulta o gerenciamento deste resíduo e pode acarretar em problemas ambientais severos. Como apresenta elevado potencial adsorativo, este resíduo pode ser aproveitado em unidades de adsorção de estações de tratamento de esgotos, o que pode representar uma outra opção para aproveitamento do ponto de vista ambiental.

Diante disto, neste trabalho foi analisada a influência da granulometria no potencial adsorativo da cerâmica vermelha na remoção de fósforo de solução aquosa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da adsorção de fósforo em solução aquosa por cerâmica vermelha residual compreendida nas faixas granulométricas de 0,6 mm – 1,2 mm; 1,21 mm – 2,4 mm; 2,41 mm – 4,8 mm; 4,81 mm - 6,3 mm e 6,31 mm – 9,5 mm.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física e quimicamente o material adsorvente em termos de massa específica real; teores de umidade, cinzas e de material volátil; porosimetria por intrusão de mercúrio; Difratomia de Raios X (DRX); superfície específica Blaine; teor de hidróxido fixado por Chapelle modificado e Análises Termogravimétrica (ATG) e Térmica Diferencial (ATD);
- Otimizar o par massa e concentração inicial de adsorvato nas condições avaliadas para cada faixa granulométrica por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e validar o modelo matemático proposto;
- Estudar a cinética de adsorção e comparar com os modelos teóricos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

2.3 JUSTIFICATIVA

O tratamento químico geralmente aplicado durante a remoção de fósforo de esgotos modifica sua estrutura molecular, o que impossibilita a sua reutilização. A remoção por adsorção, por outro lado, propicia a rápida regeneração do material adsorvido (SCHMAL, 2010). Contudo, os adsorventes comerciais empregados

atualmente apresentam alto custo, o que inviabiliza a execução do método em larga escala.

A cerâmica vermelha é uma alternativa economicamente viável frente aos adsorventes tradicionais. Suas propriedades físico-químicas conferem-lhe capacidade adsorptiva, enquanto sua abundância como Resíduo de Construção Civil reduz os custos do tratamento. Além disto, o emprego do resíduo nas ETE's constitui uma adequada disposição a um material corriqueiramente descartado no meio ambiente.

O presente trabalho é justificado pela necessidade de se quantificar a eficiência de remoção de fósforo a partir da cerâmica para que se determine sua viabilidade de aplicação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo é apresentada revisão de literatura a respeito da escassez do fósforo e seu lançamento em corpos hídricos, além de alguns métodos para sua remoção, com ênfase na adsorção. É também destacada a importância dos adsorventes alternativos e o potencial da cerâmica vermelha para este fim.

3.1 FÓSFORO

3.1.1 Contexto Histórico

O fósforo foi descoberto pelo homem durante o século XVII. Desde então é usado para as mais diferentes finalidades, sendo a função de fertilização agrícola a mais relevante atualmente (SCHOLZ; WELLMERM, 2013).

Este elemento está presente nas moléculas de DNA e RNA, além de ser constituinte do ATP, que realiza o transporte primário de energia dentro das células. Portanto, o fósforo é essencial para o desenvolvimento de plantas e animais, sendo fator limitante de vida (WESTHEIMER, 1987).

Inexistente na fase gasosa, o fósforo tem uma ciclagem mais complexa do que a de outros elementos, como o enxofre e o carbono. Este elemento é capturado por animais através da alimentação e retirado do solo por plantas. O ciclo do fósforo é finalizado pela decomposição destes seres, possibilitando sua liberação junto ao substrato (PANTANO et al., 2016).

As relações existentes entre os animais, plantas, solo, água, sedimento e rocha fosfática no ciclo do fósforo estão esquematizadas na Figura 1.

O curso natural de fósforo foi interrompido pelo homem no momento em que dejetos animais deixaram de ser utilizados como fertilizante, prática promovida durante séculos em todo o mundo. Tal quebra ocorreu durante a Revolução Industrial do século XVIII, época de acentuado êxodo rural na Inglaterra (SCHINDLER, 2009).

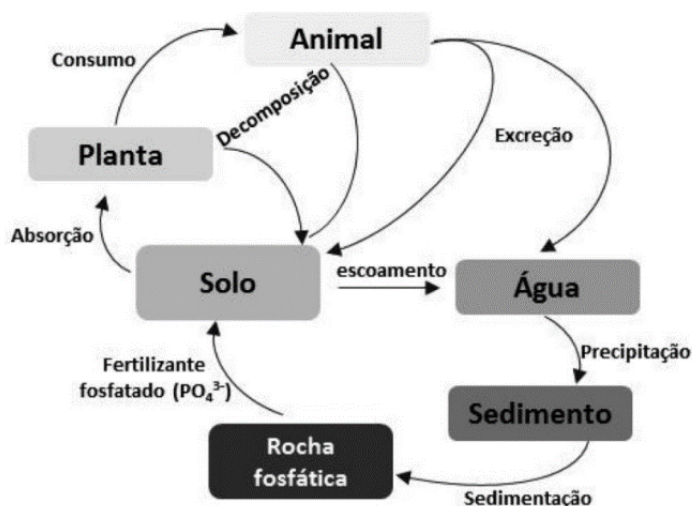


Figura 1 – Relações entre solo, plantas e animais no ciclo do fósforo
 Fonte: Pantano et al. (2016)

Ainda segundo o mesmo autor, os despejos das cidades inglesas eram lançados em fossas a céu aberto, o que causava mau cheiro e problemas de saúde pública, como o surto de cólera ocorrido em Londres em 1.854. Essa situação levou ao início da Revolução Sanitária, caracterizada pela construção do sistema de esgoto da capital britânica em 1.859 e pela proibição da reutilização de excrementos. As medidas tomadas cessaram a reposição de fósforo aos solos. O nutriente presente nos dejetos passou então a ser descartado em corpos hídricos, que foram rapidamente eutrofizados.

Concomitantemente, o exacerbado crescimento populacional aumentou consideravelmente a demanda por alimentos. Os solos não eram capazes de produzir com tamanha intensidade e magnitude, já que tinham seu valor nutricional reduzido por perdas por erosão e colheitas. Os fertilizantes fosfatados comerciais foram inventados em meados do século XIX como forma de repor o nutriente perdido e tornar os solos férteis para garantir a manutenção da segurança alimentar mundial (TAKEDA, 2010).

Estima-se que atualmente a maioria das áreas cultiváveis do planeta tenha concentração de fósforo de aproximadamente $1 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo que ao menos $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ são necessários para atingir a produtividade ótima exigida para atender a crescente demanda alimentar (ADHYA et al., 2015).

Desde o surgimento dos fertilizantes artificiais, as rochas fosfáticas vinham sendo vistas como fonte barata e abundante de fósforo altamente concentrado. Contudo, há atualmente um entendimento comum de que o recurso é finito e cada vez mais escasso. Assim, há uma crescente busca por alternativas que reduzam a dependência da sociedade por esse recurso.

3.1.2 Reciclagem

Aproximadamente 263 Mt de fósforo foram extraídas de rochas fosfáticas no mundo no ano de 2017 (USGS, 2017), sendo deste montante 82% usado como fertilizante agrícola, 11% como matéria prima na produção de detergentes, óleos, medicamentos e têxteis e 7% na alimentação animal (CIESLIK et al., 2017).

A demanda por este elemento aumenta com o passar dos anos, seja pelo crescimento populacional, que exige maior produção alimentícia, seja pelo rápido desenvolvimento industrial de alguns países. De acordo com o Instituto Internacional de Gerenciamento de Água (2016), a produção de fósforo será em média 70% maior em 2050, podendo chegar a 100% em países em desenvolvimento.

As reservas totais de fósforo são estimadas em 70.000 Mt (USGS, 2017) e diversos autores divergem quanto ao seu tempo de duração. As previsões mais pessimistas apontam para pico na produção de fertilizantes fosfatados em 30 anos e para o esgotamento das jazidas no intervalo de 50 a 100 anos (PANTANO et al., 2016). Por outro lado, alguns cientistas defendem que a depleção das reservas do elemento só ocorrerá em alguns séculos (KAUWENBERGH et. al, 2010; WALAN, 2013).

Além disto, a distribuição das jazidas na superfície terrestre é desigual, como ilustra o fato de só o Marrocos possuir mais de 75% das reservas mundiais. A situação faz com que inúmeros países dependam exclusivamente da importação para satisfazerem suas necessidades, tornando-os vulneráveis às flutuações de mercado e decisões geopolíticas (BANCO MUNDIAL, 2016). Na Tabela 1 são mostrados os países com as maiores reservas de fósforo e quanto do elemento produziram em 2017.

Tabela 1 – Países detentores das maiores reservas fosfáticas e sua produção em 2017

País	Reservas estimadas (Mt)	Produção em 2017 (Mt)
Marrocos	50.000.000	27.000
China	3.300.000	140.000
Algéria	2.200.000	1.300
Síria	1.800.000	100
Brasil	1.700.000	5.500
África do Sul	1.500.000	1.800
Arábia Saudita	1.400.000	4.500
Jordânia	1.300.000	8.200
Egito	1.300.000	5.000
Austrália	1.100.000	3.000
Estados Unidos	1.000.000	27.700
Outros	900.000	1.940

Fonte: adaptado de USGS (2017)

A escassez é ainda agravada pelo baixo aproveitamento deste elemento, pois apenas um quinto do material retirado das jazidas para uso agrícola é efetivamente aplicada na alimentação da população (CORDELL et al., 2009). Esta ineficiência é causada por perdas que ocorrem no caminho percorrido entre o campo e o consumidor. Vale ressaltar também que apenas 20% do fósforo facilmente extraível pode ser utilizado na agricultura, visto que a parcela restante contém índices demasiadamente elevados de metais pesados como urânio e cádmio (WEIGAND et al., 2013).

Ademais, muitos agricultores de baixa renda não têm condições de arcar com os fertilizantes comerciais, o que gera perda na capacidade de produção de suas terras. Como consequência, surgem problemas como erosão do solo e aumento da fome nas áreas afetadas, o que contribui para desnutrição (FAO, 2009).

Portanto, a reciclagem de fósforo mostra-se extremamente necessária para reduzir a dependência pelas escassas reservas de rochas fosfáticas e para

possibilita a fertilização de mais áreas cultiváveis. De acordo com Yuan et al. (2012), estima-se que entre 15% a 20% da demanda global pelo nutriente pode ser satisfeita pela sua recuperação a partir de efluentes domésticos. Índices ainda maiores podem ser obtidos ao considerar os despejos agrícolas e industriais.

3.1.3 Eutrofização

O fósforo presente nos esgotos sanitários é transportado às ETE's ao invés de ser disposto diretamente no solo, que propiciaria sua reciclagem natural. Se o tratamento realizado for inadequado ou inexistente, o nutriente é descartado em demasia em corpos hídricos, o que favorece a proliferação de algas e demais plantas aquáticas em processo conhecido como eutrofização (SEVIOUR, 2003).

Chao (2006) aponta alguns impactos como consequências da eutrofização:

- a) Predominância de grupos algais tóxicos, como as cianobactérias, que podem levar mamíferos à morte após segundos de exposição, impossibilitando o uso da água para fins de abastecimento;
- b) Elevado custo operacional para resolução de problemas como entupimento de filtros devido ao acúmulo de algas nas ETA's;
- c) Elevado custo operacional para remoção de cor, odor e gosto causados pela proliferação;
- d) Debandada de indústrias nas regiões afetadas devido à dificuldade de abastecimento, com consequentes prejuízos econômicos;
- e) Redução dos níveis de oxigênio dissolvido, causa da morte de invertebrados e peixes por anoxia;
- f) Geração de gases tóxicos relacionados às altas concentrações de matéria orgânica e;
- g) Redução da capacidade de navegação e potencial recreacional.

O fenômeno é mais frequente em ambientes lânticos como represas e lagos, mas também pode ocorrer em condições lóxicas como a dos rios, desfavoráveis à proliferação de plantas aquáticas devido à sua turbidez e velocidade de escoamento (SPERLING, 2005).

Além da ação antropogênica, o processo também pode ser desencadeado pela dissolução de rochas acumuladoras de íons fosfato localizadas ao longo de bacias de drenagem. Neste caso, é considerado etapa comum no envelhecimento de um rio e não demanda preocupação, visto que os impactos ocorrem na escala de tempo geológica (CHAO, 2006).

Concentrações estimadas de fósforo em esgostos domésticos brutos segundo diferentes autores estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2– Concentração total de fósforo em esgostos domésticos

Autor	Concentração de P_{total} (mg L⁻¹)
Metcalf & Eddy (2003)	4,00 – 15,00
Bitton (2005)	10,00 – 20,00
Von Sperling (2005)	4,00 – 12,00

Fonte: Autoria própria (2018)

3.1.3.1 Legislação

A legislação atual sobre a disposição de efluentes sanitários é regida pelo CONAMA por meio da Resolução 357 (2005), posteriormente complementada pela Resolução 430 (2011). O texto classifica os recursos hídricos conforme demonstrado no Quadro 1.

Na Resolução CONAMA 430 (2011) é determinado no artigo 5º que:

Art. 5º Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.

§ 1º As metas obrigatórias para corpos receptores serão estabelecidas por parâmetros específicos.

§ 2º Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

Classe	Destinação
Especial	Abastecimento para consumo humano, com desinfecção; Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
I	Abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; Proteção das comunidades aquáticas; Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; Proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
II	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; Irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; Aquicultura e atividade de pesca; Proteção das comunidades aquáticas.
III	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; Pesca amadora; Recreação de contato secundário; Dessedentação de animais.
IV	Navegação; Harmonia paisagística

Quadro 1 – Classificação das águas doces

Fonte: CONAMA (2005)

Portanto, o lançamento de poluentes não pode causar rebaixamento da classe do corpo receptor.

Cada uma das classes admite concentrações limite de fósforo, expostas na Tabela 3. Excetuam-se a Classe Especial, que não recebe esgotos, e a Classe IV, que não possui limite definido em Resolução devido ao seu uso menos nobre.

Estas concentrações podem diferir-se regionalmente no Brasil, visto que o CONAMA (2005) orienta os órgãos estaduais a delimitarem valores ajustados às particularidades regionais, desde que mais restritivos do que os indicados na Tabela 3.

No Paraná, os parâmetros acerca da qualidade dos efluentes são definidos pela Resolução SEMA 001 (2007), na qual são limitadas DBO, DQO e concentrações de óleos e nitrogênio amoniacal. Como o texto não atribui especificações sobre o fósforo, cumpre-se o determinado pela legislação federal.

Tabela 3 – Concentrações limites de fósforo em águas doces

Parâmetro	Classe I (mg L ⁻¹)	Classe II (mg L ⁻¹)	Classe III (mg L ⁻¹)
P total (ambiente lêntico)	0,020	0,020	0,050
P total (ambiente intermediário e tributário direto de lêntico)	0,025	0,025	0,075
P total (ambiente lótico e tributário de ambiente intermediário)	0,10	0,10	0,15

Fonte: A autoria própria (2018)

3.1.4 Métodos de Remoção

A remoção de fósforo dos esgotos sanitários pode ocorrer por via química, biológica e/ou física e constitui parte do tratamento terciário de esgoto, que consiste na retirada de nutrientes e organismos patogênicos. Ao alcançar esta etapa, o efluente já deve ter passado pelos tratamentos preliminar, primário e secundário, que consistem em retirada de material grosseiro e areia, sólidos sedimentáveis e matéria orgânica, respectivamente (METCALF; EDDY, 2003).

Nos processos biológicos e químicos, o nutriente disponível na fase líquida é convertido ao estado sólido sob forma de sal insolúvel ou massa microbiológica disponível no lodo. Já na remoção física, é adsorvido por algum sólido poroso, sendo possível posterior separação (SHU et al., 2006).

O tratamento biológico enfrenta algumas dificuldades operacionais que resultam em eficiência de remoção variável, o que acarreta na necessidade de complementação por tratamentos químicos ou físicos na quase totalidade das situações (OEHMEN et al., 2007).

A remoção química ocorre através da precipitação/coagulação do fósforo, causada pela adição de reagentes portadores de íons de ferro (Fe), alumínio (Al),

magnésio (Mg) ou cálcio (Ca) ao efluente. Quando precipitado, o nutriente passa a ser facilmente removível com a retirada do lodo (METCALF; EDDY, 2003).

O método é considerado rápido, previsível e operacionalmente simples, além de imune à compostos tóxicos e variações de temperatura (MORSE et al., 1998). A grande eficiência de remoção alcançada (cerca de 95%) aliada às demais vantagens faz com seja muito empregado como complemento ao tratamento biológico (NUNES, 2004).

Entretanto, demanda o uso de uma grande quantidade de produtos químicos, além de gerar um elevado montante de lodos que necessitam de destinação adequada, tornando-se uma alternativa onerosa tanto financeiramente quanto ambientalmente (PRATT, 2012).

A remoção física, por sua vez, é realizada através da transferência do poluente da fase líquida para um material sólido e poroso através do desequilíbrio das forças de atração, em um processo denominado adsorção (ALI et al., 2002). Esta alternativa é vantajosa pois não demanda a instalação de nenhum equipamento grandioso ou condição ambiental especial (KIOUSSIS et al., 2000). Além disso, Sukuzi (1997) destaca a fácil regeneração do adsorvato pós-remoção, situação contrária à causada pela via química, propiciando a reciclagem do fósforo.

Diversos materiais têm sido empregados como adsorventes, sendo os principais: silicatos, zeólitas, carvão ativado, óxidos de Fe e Al e polímeros sintéticos. Apesar de eficazes na remoção de fósforo, estas alternativas são custosas, o que inviabiliza seu uso em larga escala (PEREIRA et. al, 2014).

3.2 ADSORÇÃO

A habilidade de materiais porosos adsorverem elementos de vapores e soluções é estudada desde o final do século XVIII (MCKAY, 1996). O processo tem como base a transferência de adsorvatos, neste caso o fósforo, para a superfície de algum sólido adsorvente. As moléculas presentes na fase líquida são atraídas à interface entre as duas fases por meio de forças interativas, que são geradas pelo

próprio equilíbrio de formação ocorrente na superfície de separação entre sólido e líquido ou sólido e gás (STUMM, 1992).

O inverso também ocorre, através do processo de dessorção, que é desencadeado por alterações na temperatura, pH ou fluidez do sistema (SILVARAJ; NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 2001). Na Figura 2 é possível visualizar o movimento das moléculas de adsorvato adsorvidas (indo ao encontro do adsorvente) e dessorvidas (indo na direção contrária ao adsorvente).

Ferreira Filho (1996) destaca que o processo pode ocorrer através de vias distintas, sendo física ou química. A adsorção física, ou fisissorção, é observada quando as forças de atração entre as moléculas das fases líquida e sólida são mais potentes do que as existentes entre as moléculas do próprio fluido, gerando forças físicas de ligação do tipo Van der Waals. O calor gerado no processo é baixo e, conseqüentemente, a energia é insuficientemente alta para romper as ligações intermoleculares. Portanto, nesta modalidade o processo é rápido, não seletivo e facilmente reversível através de dessorção.

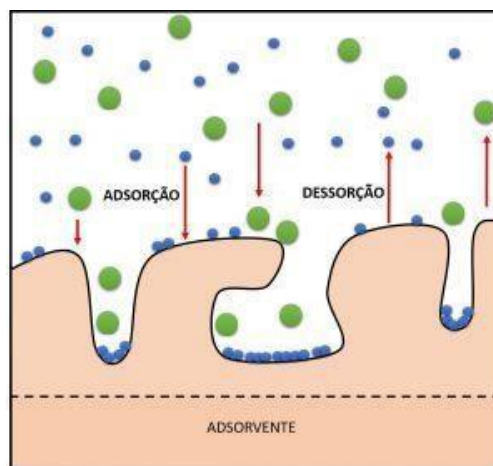


Figura 2 - Representação dos processos de adsorção e dessorção

Fonte: Souza (2012)

Ainda segundo o autor, a adsorção química se difere por apresentar troca e compartilhamento de elétrons entre adsorvato e adsorvente, o que causa interações mais potentes e gera uma energia substancialmente mais forte que a situação

anterior. Sendo assim, numa eventual dessorção, a estrutura química do adsorvato é modificada, o que torna o processo irreversível.

De acordo com Schmal (2010), outra relevante diferença consiste no fato de que, na adsorção física, o adsorvato pode ser atraído ainda que o adsorvente já esteja com a superfície totalmente preenchida por moléculas. O processo químico apenas propicia a aglutinação de uma única camada do material a ser aderido.

Na Tabela 4 são apresentadas as principais diferenças entre os processos de fisissorção e quimissorção.

Tabela 4 – Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do fluido
Tipo de fluido	Ocorre em todos os fluidos	Depende do sólido
Temperatura	Próximo ou menor que a temperatura de ebulição do fluido	Muito acima da temperatura de ebulição do fluido
Cobertura	Multicamadas	Monocamadas
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de Ativação	Nula	Maior do que zero
Calor de adsorção	Baixo (0,5 a 5 kcal mol ⁻¹)	Alto (10 a 100 kcal mol ⁻¹)

Fonte: Schmal (2010)

Um mesmo par adsorvato-adsorvente pode experimentar as duas modalidades de adsorção, sendo a física verificada em temperaturas menores do que a química (SCHMAL, 2010).

A fisissorção é a modalidade de adsorção relevante ao fósforo, visto que apenas ela propicia a reutilização do adsorvato.

Os seguintes fatores determinam a eficiência alcançada pelo processo de adsorção:

- a) Área superficial adsorvente

Por se tratar de um fenômeno de superfície, a adsorção é diretamente proporcional à área superficial do material adsorvente. Sólidos porosos possuem grande área disponível para o fenômeno (ADAMSON; GAST, 1997).

Diversos materiais são quimicamente tratados (ativados) para oferecerem maior área superficial, como o carvão ativado. Na Figura 3 é possível comparar uma superfície sólida natural com uma ativada. Nota-se que os espaços irregulares causados pela ativação criam maior possibilidade para que mais adsorvato possa se aglutinar ao adsorvente.

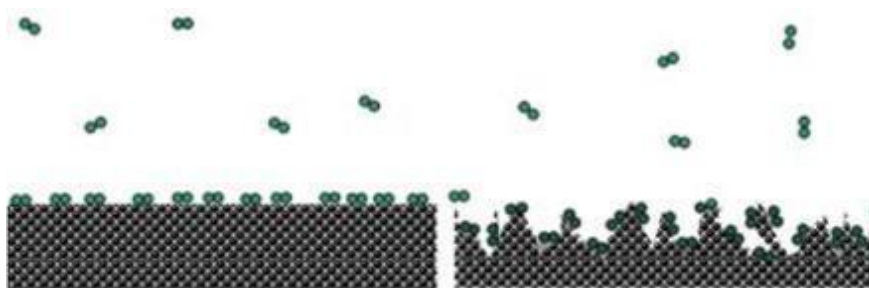


Figura 3 - Comparação entre superfície sólida natural (esq.) e ativada (dir.)

Fonte: Carvalho (2008)

b) Temperatura

O aumento de temperatura torna a solução menos viscosa e, portanto, eleva a velocidade de difusão das moléculas no meio. Assim, o material a ser adsorvido se espalha mais rapidamente ao redor do sólido, aumentando a eficiência do processo de adsorção (HUNTER, 1993).

c) Concentração inicial de adsorvato

Em ambientes ricos em concentração de adsorvato, as moléculas passam a competir pela área superficial disponível, o que acarreta na diminuição da eficácia da adsorção (ADAMSON; GAST, 1997).

d) Velocidade de agitação

A agitação da solução faz com que partículas de adsorvente e moléculas de adsorvato se desloquem, causando a diminuição da resistência do sólido à adsorção. Portanto, o processo funciona de forma melhorada conforme a agitação da solução é aumentada (MCKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980).

e) Granulometria

Adamsom e Gast (1997) indicam que materiais com diâmetros de partículas menores são mais eficientes como adsorventes. Isto ocorre pela maior área de contato que os materiais finos têm em detrimento aos grãos de mesma massa.

As influências de diferentes concentrações de adsorvato e granulometrias de adsorvente foram verificadas durante a fase experimental deste trabalho.

3.3 CERÂMICA VERMELHA

A cerâmica vermelha destaca-se entre os materiais adsorventes alternativos. É fabricada a partir da argila, detentora de propriedades físico-químicas que lhe concedem boa eficiência de adsorção. Além da sua porosidade, observa-se no agregado uma alta capacidade de troca catiônica (CTC), proveniente do fenômeno de substituição isomórfica que ocorre na estrutura cristalina lamelar dos silicatos (NEUMANN, 2000).

Como mencionado no capítulo de Justificativa, o especial interesse pela cerâmica vermelha não se deve apenas às suas capacidades adsorptivas, mas também à sua abundância na forma de RCC, assim definido pelo CONAMA (2002):

§ [...] são os resíduos provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como: tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas, metais, resinas, colas, tintas, madeiras e compensados, forros, argamassa, gesso, telhas, pavimento asfáltico, vidros, plásticos, tubulações, fiação elétrica etc., comumente chamados de entulhos de obras, caliça ou metralha (Brasil, 2002, Artigo 2o , inciso I).

A participação da cerâmica vermelha na composição do RCC varia de acordo com a localidade, conforme demonstrado para algumas cidades brasileiras na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição do RCC em algumas cidades brasileiras

Cidade	Cerâmica (%)	Concreto/Argamassa (%)	Solo (%)	Outros (%)
São Paulo	30	33	32	5
Rio de Janeiro	13,7	51,2	-	35,1
Recife	19	44	23	14
Florianópolis	12	37	15	36
Uberlândia	24,3	60,7	13	2

Fonte: Adaptado de Córdoba (2010)

De acordo com dados do Ministério das Cidades e do Ministério do Meio Ambiente (2015), o setor da construção civil gera entre 50% a 70% da massa total de resíduos sólidos urbanos das cidades brasileiras. Portanto, é possível estimar que o resíduo de material cerâmico corresponda a uma fatia entre 5% e 25% da produção nacional de resíduos sólidos.

Desde 2002, a responsabilidade do gerenciamento deste resíduo é do gerador (CONAMA 307, 2002). Contudo, a cerâmica é habitualmente descartada em terrenos baldios, corpos de água e vias públicas. A prática causa problemas como modificações indesejadas na paisagem, poluição sonora, erosão e desmatamento. Em alguns casos, o material é levado a aterros juntamente com outros entulhos, porém o processo é oneroso e não sustentável (PASCHOALIN FILHO et al., 2014).

Diante do exposto, é possível constatar a importância da adequada disposição da cerâmica vermelha. Seu uso como material adsorvente no processo de retirada de fósforo de efluentes não apenas propicia uma destinação correta ao resíduo como também possibilita a reciclagem do fósforo com menores custos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram realizados nos Laboratórios de Saneamento (LabSan), Materiais e do Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Curitiba, sede Ecoville, e no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do mesmo câmpus.

4.1 ADSORVATO

O adsorvato foi o fósforo PA dissolvido em solução aquosa de água destilada na concentração de 20 mg L⁻¹ e posteriormente diluída para simular a concentração observada nos esgotos sanitários de origem doméstica.

4.2 ADSORVENTE

O adsorvente utilizado foi resíduo de blocos cerâmicos coletados no canteiro de obras da UTFPR.

4.2.1 Caracterização Físico – Química do Adsorvente

As caracterizações físico-químicas do adsorvente foram realizadas com determinação das características e parâmetros dispostos na Tabela 6, bem como os equipamentos e referências utilizados para sua obtenção.

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos analisados e suas respectivas referências

Parâmetros	Unidade	Equipamento	Referência
Granulometria	mm	Moinho de panelas Dialmática, HSM 100; Peneiras BERTEL	NBR NM 248 (2003)
Teor de umidade	%	HSM100; Peneiras BERTEL HS	ASTM D 2867 (2004)
Teor de material volátil	%	Estufa Medclave; balança analítica Shimadzu AUJ220	ASTM D 5832-98 (2003)
Teor de cinzas	%	Mufla Zezimaq; balança analítica Shumadzu AUJ220	ASTM D 2866-94 (1998)
Massa específica real	g cm ⁻³	Multipicnômetro de Hélio Quantachrome, MVP-D160-E	ASTM D 6226 (2005)
Superfície específica	m ² g ⁻¹	Permeabilímetro Blaine	NBR NM 76 (1998)
Porosimetria por intrusão de mercúrio	cm ³ g ⁻¹	Porosímetro Quantachrome Poremaster 33	ASTM D4404 (2010)
Hidróxido de cálcio fixado por Chapelle modificado	mg	-	NBR 15895 (2010)
Compostos químicos por Difractometria de Raios-X (DRX)	Intensidade	Difractometro de raios X Shimatzu XRD-7000	-
Varição de massa em função da temperatura por Análise Temogravimétrica e Diferencial	%	Sistema de Análises Térmicas BP Engenharia RB-3000	-

Fonte: Autoria própria (2018)

Os blocos foram quebrados manualmente para posterior realização do peneiramento mecânico de acordo com procedimentos descritos na norma NBR NM 248 (2003).

Aproximadamente 22 kg do material foram peneirados na série normal de peneiras da marca BERTEL (com inclusão da peneira intermediária de 6,3 mm), em ordem crescente de abertura acopladas a um peneirador eletro gravimétrico, marca CONTENCE, sob agitação a 100 rpm durante 6 minutos.

Após o término da agitação, as peneiras foram retiradas e determinadas as massas dos materiais retidos em cada peneira em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220.

O teor de umidade do adsorvente foi determinado em duplicata baseado na norma ASTM D 2867 (2004) com secagem em estufa de massas de 1,0 a 2,0 g do adsorvente, após passagem na peneira de abertura de 0,3 mm e de 5,0 a 10,0 g quando o material não passava por esta peneira.

As massas do adsorvente foram colocadas em cápsulas de porcelana e levadas a estufa a 150 °C por 3 h. Ao término deste tempo, as amostras foram colocadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, anotadas as massas em balança analítica. O teor de umidade foi determinado conforme a Equação 1.

$$TU (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra original (g);

D = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

O teor de material volátil do adsorvente foi determinado em duplicata de acordo com a norma ASTM D 5832-98 (2003), com calcinação de cápsula de porcelana na mufla Zezimaq, modelo 2000 G a temperatura de 950 °C durante 30 minutos e resfriada em dessecador com sílica gel.

Em seguida, a massa da cápsula foi aferida e adicionado 1,0 g do adsorvente. O adsorvente foi então colocado na mufla a 950 °C por 7 minutos.

Após este período, a cápsula foi retirada da mufla e resfriada em dessecador. Posteriormente, a massa do recipiente foi determinada, e o teor de material volátil foi calculado a partir das Equações 1, 2 conforme exposto na Equação 3.

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra do adsorvente (g);

D = Massa do recipiente com a sem materiais voláteis (g).

$$\text{MV (\%)} = E - F \quad (3)$$

Em que:

MV = Matéria volátil contida na amostra (%);

E = Perda de peso (%);

F = Teor de umidade (%).

O teor de cinzas foi determinado em duplicata de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 2866-94 (1998), com calcinação das cápsulas de porcelana na mufla a 650 °C durante uma hora.

Após resfriamento das cápsulas foram determinadas suas massas em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220. Simultaneamente, 3,0 g do adsorvente foram secos em estufa a 150 °C por 3 h, e em seguida, transferidas para um dessecador.

Após o resfriamento das amostras, aproximadamente 1,0 g do material seco foi acondicionada nas cápsulas e levado a mufla a 650 °C durante 8 h para carbonização. Ao fim deste tempo, as massas das cápsulas foram novamente determinadas para cálculo do teor de cinzas, conforme Equação 4.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos restantes}}{\text{massa inicial da amostra}} \times 100 \quad (4)$$

A massa específica dos materiais adsorventes foi determinada no equipamento Multipicnômetro de Hélio (Quantachrome, modelo MVP-D160-E), com base nos procedimentos da norma ASTM D 6226-2005. Neste equipamento foi utilizado gás hélio analítico a 20 psi, a 22 °C com leitura máxima de pressão de 20 psi e diâmetro máximo da célula de 50 mm.

Amostras do adsorvente foram secas em estufa a 105 °C por 24 h, e resfriadas em dessecador antes de se iniciar a realização da análise. Antes do início das leituras, foi realizada purga durante 3 minutos (passagem do gás pela câmara com o objetivo de eliminar outros gases presentes).

A massa específica real do adsorvente foi obtida pela Equação 5.

$$\rho = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} = \frac{m_{amostra}}{V_{cel} - V_{ref} \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad (5)$$

Em que:

ρ = massa específica (g cm⁻³);

$m_{amostra}$ = Massa da amostra (g);

$V_{amostra}$ = Volume da amostra (g);

V_{cel} = Volume da célula/câmara do equipamento (cm³);

V_{ref} = Volume de referência da expansão do gás (cm³);

P_1 = Pressão inicial (kPa);

P_2 = Pressão final (kPa).

A superfície específica das amostras foi medida em duplicata através do permeabilímetro Blaine, de acordo com a NBR NM 76 (ABNT, 1998). A superfície específica foi calculada pelo equipamento através do tempo necessário para que o ar passe por meio de uma câmara preenchida com o material analisado.

A determinação da distribuição do diâmetro de poros foi realizada nas amostras de pó cerâmico peneirado em porosímetro de intrusão de mercúrio (Quantachrome, modelo Poremaster 33). Foram utilizados cerca de 1,35 g de material e os cálculos foram realizados de acordo com a ASTM D4404 (2010). Como condição de ensaio foi utilizada tensão superficial de mercúrio de $0,480 \text{ N m}^{-1}$, densidade de $13,5 \text{ g cm}^{-3}$ e ângulo de contato mercúrio/sólido de 140° .

Para obtenção do teor de hidróxido de cálcio fixado, foram misturados óxido de cálcio PA e o material cerâmico na proporção de massa de 2:1. Posteriormente, foram levados à temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h em solução com água destilada. O óxido de cálcio utilizado no ensaio foi obtido após uma hora de calcinação de hidróxido de cálcio PA a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme a NBR 15895.

Após o fim da reação entre a cal e a pozolana, o teor de cal remanescente foi titulado com ácido clorídrico utilizando fenolftaleína como indicador, sendo o cálculo do teor de cal fixado obtido pela Equação 6. Foram realizadas duas titulações com amostra da cerâmica retida na peneira 6,3 mm.

$$ICa(OH)_2 = 0,5.(28. (V3 - V2) . Fc 2 . 1,32) \quad (6)$$

Em que:

$ICa(OH)_2$ - índice de atividade pozolânica Chapelle, que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado por grama de pozolana);

$V3$ = volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com amostra (mL);

$V2$ = volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio em branco com CaO (mL);

F_c = fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1 M após padronização do ácido clorídrico;

1,32 = relação molar $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$.

A análise dos compostos mineralógicos foi realizada em um difratômetro de raios X (Shimatzu Co., modelo XRD-7000, operando a 30 kV, 30 mA). Os parâmetros de ensaio foram ângulo de 5° a 100° , passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A análise dos resultados foi realizada com auxílio do *software X'Pert Highscore Plus* com um banco de dados cristalográfico do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) de 2003.

A análise térmica diferencial (ATD) e a análise termogravimétrica (ATG) dos materiais foi realizada em um Sistema de Análises Térmicas (BP Engenharia, modelo RB-3000) operando com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 1000°C e sob atmosfera de ar ambiente.

Foi utilizado cerca de 1 g de amostra previamente seca e peneirada em malha 0,075 mm. As leituras foram realizadas por meio de termopar tipo K, com isolamento mineral e bainha de níquel. Para a análise termogravimétrica foram utilizados cerca de 10 g de amostra previamente seca e peneirada em malha 0,075 mm. A amostra foi acondicionada em cadinho de níquel, suspenso por haste de alumina em balança eletrônica de sensibilidade de 0,01 g.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os ensaios em batelada foram conduzidos de acordo com planejamento experimental 2^2 com níveis (-1 e +1), pontos axiais (-1,414 e +1,414) e triplicata no ponto central (0), resultando em onze ensaios. O planejamento foi gerado no *software Statistica 12* com o objetivo de otimizar os resultados e analisar a influência de variáveis no processo de adsorção. Para isso, foi elaborado um delineamento composto central rotacional (DCCR) como planejamento dos experimentos, variando as faixas granulométricas do adsorvente e concentrações iniciais do adsorvato.

Os parâmetros foram variados em 5 valores diferentes, totalizando 11 ensaios devido a repetição em triplicata no ponto central. As faixas granulométricas utilizadas foram 0,6 mm – 1,2 mm; 1,21 mm – 2,4 mm; 2,41 mm – 4,8 mm; 4,81 mm – 6,3 mm e 6,31 mm – 9,5 mm.

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada, respeitando a faixa granulométrica do adsorvente e concentração do adsorvato apresentados no planejamento estatístico.

O procedimento teve início com a preparação de amostras contendo aproximadamente 1 g do adsorvente para 20 mL da solução aquosa de fósforo na concentração de 20 mg L⁻¹. Posteriormente, solução e adsorvente foram colocados em tubos Falcon de 50 mL. Os tubos foram tampados e agitados na temperatura de 25 °C em uma incubadora Shaker SOLAB SL222 a 150 rpm.

Os ensaios foram realizados com variação do tempo de contato entre o adsorvente e a solução de fósforo. Os tempos de contato analisados foram 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 480 minutos. Foram necessárias amostras das 5 granulometrias para cada um dos 15 intervalos, totalizando 75 amostras. Após os tempos de contato, as soluções foram retiradas da incubadora Shaker e filtradas em papel filtro qualitativo.

Foram coletadas duas alíquotas de 5 mL de cada amostra e acondicionadas em tubos de ensaio. Posteriormente, foi adicionado 1 mL de persulfato de sódio aos tubos, levados à digestão em bloco digestor a 100 °C por 1 hora. Após resfriamento, foram adicionados 0,5 mL de ácido ascórbico e 0,5 mL de reagente misto a fim de dar um tom azul às soluções.

As absorbâncias das amostras foram lidas através no espectrofotômetro UV-Vis, utilizando o valor de máximo comprimento de onda de 882 nm, para determinação da quantidade adsorvida do fósforo em função do tempo.

Com base nas remoções alcançadas, foi possível encontrar o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo a partir do qual não se verifica aumento na quantidade de material adsorvido.

A quantidade de adsorvato retida na solução após a filtração foi determinada de acordo com a Equação 7.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (7)$$

Em que:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹);

C_0 e C_t = concentração de fósforo na fase líquida inicial e no tempo t, respectivamente (mg L⁻¹);

V = volume da solução (L);

M = massa de adsorvente (g).

Os resultados experimentais da variação de concentração de fósforo (mg L⁻¹) em função do tempo (min) foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (Equação 8) e pseudo segunda-ordem (Equação 10) de Lagergren.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ads} \cdot (q_\varepsilon - q_t) \quad (8)$$

Considerando-se que, no tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicaram-se as condições de contorno t = 0 e q_t = 0. A Equação 9 é obtida por meio da integração da Equação 8 (HO, 2004).

$$q_t = q_\varepsilon (1 - e^{-k_{1,ads}t}) \quad (9)$$

Em que:

q_t = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t (mg g⁻¹);

q_ε = quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g⁻¹);

t = tempo do experimento (min);

$k_{1,ads}$ = constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representado na Equação 10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (10)$$

Em que:

k_2 = Constante de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_2 = Quantidade adsorvida de fósforo no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = Quantidade adsorvida de fósforo no tempo t em (mg g^{-1}).

Considerando-se que, no tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicam-se $t = 0$ e $q_t = 0$. Seguida pela integração da Equação 10, é possível obter a Equação 11.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_2^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_2 \cdot t} \quad (11)$$

Os valores de k_2 e q_2 podem ser obtidos através do gráfico de interação entre (t/q_t) e t e a velocidade de adsorção inicial (h) pode ser calculada por meio da Equação 12.

$$h = k_2 \cdot q_2^2 \quad (12)$$

A remoção do fósforo será calculada pela Equação 13.

$$R_e(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \quad (13)$$

Em que:

C_o = concentração inicial de adsorvato no tempo t (mg L^{-1});

C_t = concentração de adsorvato no tempo t (mg L^{-1})

R_e = eficiência de remoção (%).

Posteriormente foi realizado novo ensaio com as variações de massa de adsorvente e concentração de adsorvato requeridas pelo planejamento estatístico. Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros utilizados nas 11 amostras preparadas para cada uma das 5 faixas granulométricas.

Tabela 7 – Parâmetros utilizados nos ensaios cinéticos

Amostras	Massa de cerâmica (g)	Concentração inicial de fósforo (mg L^{-1})
1	0,6	11,5
2	1,4	11,5
3	0,6	18,5
4	1,4	18,5
5	0,5	15,0
6	1,5	15,0
7	1,0	10,0
8	1,0	20,0
9	1,0	15,0
10	1,0	15,0
11	1,0	15,0

Fonte: Autoria própria (2018)

As massas de adsorvente foram novamente determinadas em balança analítica e adicionadas a 20 mL da solução aquosa do fósforo nas concentrações indicadas.

Os tubos Falcon de 50 mL contendo as soluções foram tampados e agitados a 150 rpm e temperatura de 25 °C em uma incubadora Shaker SOLAB SL222 até o tempo de equilíbrio encontrado na etapa anterior.

As etapas executadas após a filtração das amostras são as mesmas já descritas anteriormente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente ao longo deste trabalho serão apresentados e discutidos ao longo do capítulo.

5.1 CURVA ANALÍTICA DO ADSORVATO

A curva analítica gerada a partir dos dados de concentração de fósforo e absorvância está representada na Figura 5.

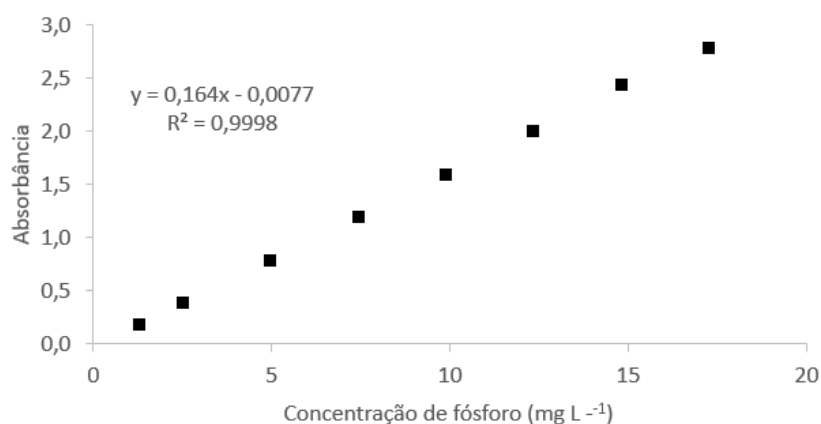


Figura 4 - Curva analítica do fósforo
Fonte: Autoria própria (2018)

Os pontos componentes da curva analítica variaram de 1,25 a 17,5 mg L⁻¹. O coeficiente de correlação linear (R^2), obtido através do ajuste da variação da concentração de adsorvato pela absorvância, resultou em 0,9998. O LOD encontrado foi 0,214 mg L⁻¹, enquanto o LOQ equivaleu a 0,649 mg L⁻¹.

De acordo com Resolução nº 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, o LOD é definido como o valor da menor concentração de

analito que pode ser detectada confiavelmente, mas não necessariamente quantificada. O LOQ, por sua vez, remete a menor quantidade do analito que pode ser determinada quantitativamente de forma exata e precisa (ANVISA, 2003).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos diferentes ensaios de caracterização físico-química realizados.

5.2.1 Análise granulométrica

Após a moagem manual, os blocos cerâmicos foram submetidos ao ensaio de análise granulométrica descrito na norma NBR NM 248(2003). Desta forma, foi possível selecionar 5 faixas granulométricas do adsorvente, conforme previsto em Materiais e Métodos.

O material pertencente as faixas granulométricas 0,6 mm – 1,2 mm; 1,21 mm – 2,4 mm; 2,41 mm – 4,8 mm; 4,81 mm – 6,3 mm e 6,31 mm – 9,5 mm foi armazenado para uso posterior nos demais ensaios contidos neste trabalho, ao passo em que o restante foi descartado. A decisão pelo uso destas faixas granulométricas se deve ao fato de elas já terem sido estudadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Saneamento (LabSan) e se adequarem ao planejamento estatístico realizado.

Na Figura 6 são apresentados os resultados da porcentagem de material passante em função da abertura da malha das peneiras (mm).

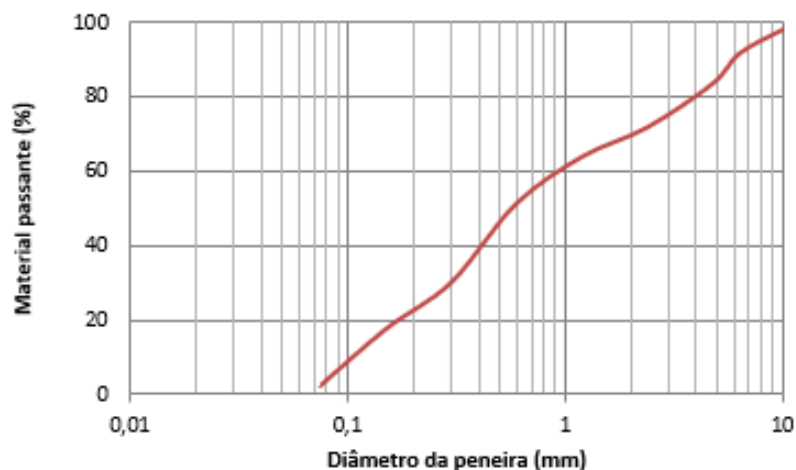


Figura 5 – Gráfico de granulometria do material cerâmico
Fonte: Autorial própria (2018)

5.2.2 Análises físico-químicas

As caracterizações físico-químicas dos blocos cerâmicos foram feitas com o intuito de relacioná-las às suas capacidades adsorptivas. Os resultados médios obtidos nos ensaios, realizados em duplicata, são demonstrados na Tabela 8.

A massa específica real do adsorvente é similar à reportada por outros autores como Gobbi (2014), Gonçalves et al. (2006), Fachini (2010) e Murta (2008) de 2,65 a 2,72 g cm⁻³.

Tabela 8 – Massa específica e teores de umidade, cinzas e material volátil do adsorvente

Parâmetros	0,6 – 1,2	1,21 – 2,4	2,41 – 4,8	4,81 – 6,3	6,31 – 9,5 (mm)
Massa específica (g cm ⁻³)	2,63				
Teor de umidade (%)	1,21	1,14	1,04	1,21	1,16
Teor de cinzas (%)	1,83	1,80	1,49	2,04	1,97
Teor de material volátil (%)	2,36	2,24	2,25	2,12	2,54

Fonte: Autorial própria (2018)

Os teores de umidade indicam que não há diferença relevante entre os valores das diferentes faixas granulométricas. A umidade tem influência negativa no processo de adsorção, já que as moléculas de água podem ocupar a superfície ativa do material adsorvente, diminuindo sua área de contato com o adsorvato (BAETTKER, 2015). Desta forma, pode-se afirmar que os baixos teores obtidos são favoráveis à adsorção, mesmo que não sejam os ideais (umidade zero).

O teor do material volátil é relacionado à área superficial e à distribuição dos poros na amostra. De acordo com Gontijo (1996), teores elevados estão associados a baixos valores de área superficial específica, ou seja, são desfavoráveis à adsorção.

O teor de cinzas indica a quantidade de matéria orgânica do material, que influencia negativamente o processo adsorvivo (BRANDÃO, 2016). Portanto, os reduzidos valores encontrados também são convenientes.

A superfície específica da cerâmica foi determinada por meio do ensaio de Blaine em cada uma das faixas granulométricas (Figura 7).

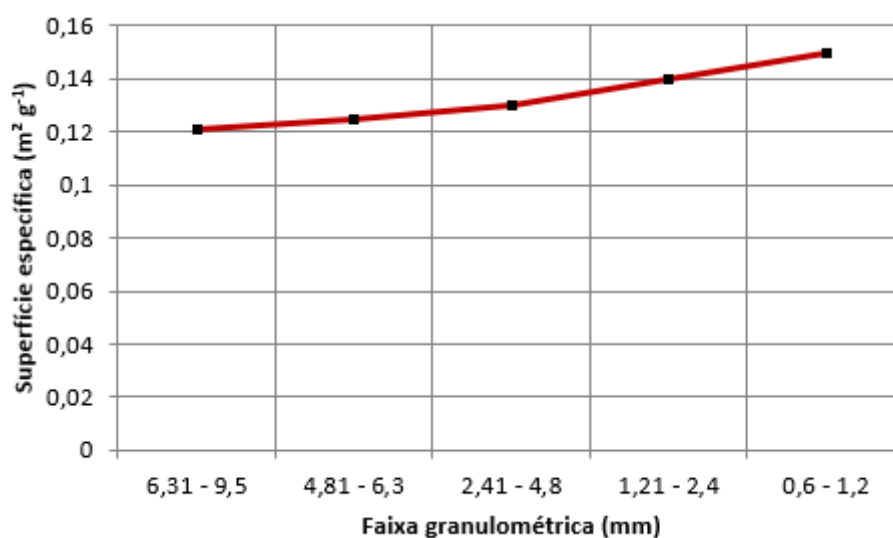


Figura 6 – Gráfico de superfície específica em função dos grãos do adsorvente
Fonte: Autoria própria (2018)

Como pode ser observado há uma tendência de aumento da superfície específica das amostras em função da diminuição do tamanho dos grãos, com

diferença de 24% entre a superfície específica dos materiais retidos na faixa mais fina e na mais graúda, com valor máximo de superfície de $0,15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

O ensaio de porosimetria foi realizado com o material retido na peneira 6,3 mm. Na Figura 8 é apresentado o diagrama de distribuição dos poros obtido.

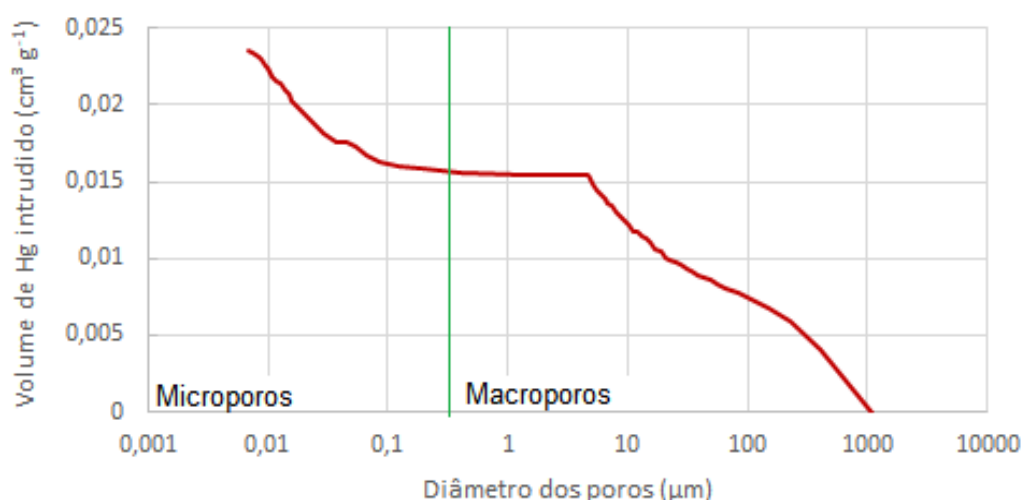


Figura 7 - Gráfico de diâmetro dos poros em função do volume intrudido de mercúrio
Fonte: Autoria própria (2018)

Na linha verde é identificada a divisão entre microporos (diâmetro inferior a 50 nm) e macroporos (MEHTA; MONTEIRO, 1994), com destaque para o predomínio de macroporos. Um domínio de microporos influencia positivamente no processo, pois aumenta a área superficial do adsorvente.

As análises térmicas realizadas geraram os termogramas expostos nas Figuras 9 e 10.

Foi constatada perda de massa de 2,53% com o aumento da temperatura do adsorvente de $34 \text{ }^\circ\text{C}$ a $399 \text{ }^\circ\text{C}$, seguida de outra redução de 1,17% em função do aumento da temperatura de $399 \text{ }^\circ\text{C}$ a $804 \text{ }^\circ\text{C}$. Assim, a perda de massa total foi de 3,83% para a faixa da temperatura estudada. Além disso, foi registrado um acidente endotérmico de pequena intensidade na temperatura de $576 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pelo Ensaio de Chapelle modificado obteve-se $409,67 \text{ mgCa(OH)}_2$ fixado para cada grama de cerâmica. Este ensaio possibilita maior entendimento da reatividade

das amostras. Gobbi (2014) e Garcia et al. (2014) obtiveram 537 e 612 mgCa(OH)₂ fixado por grama de resíduo de cerâmica, respectivamente.

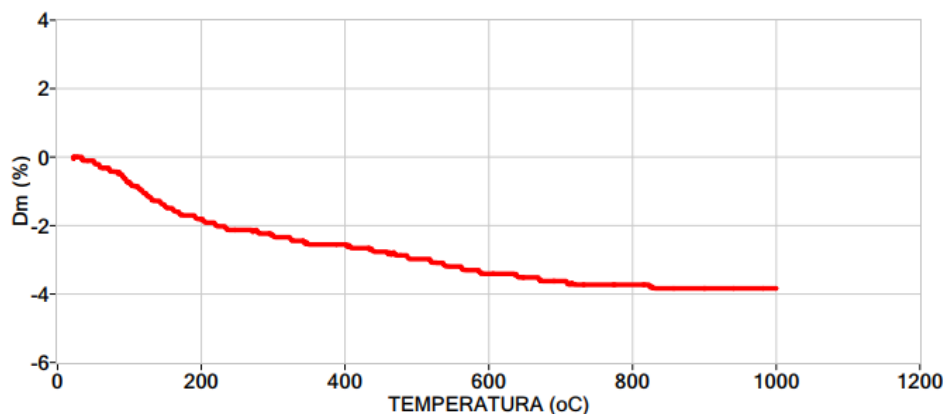


Figura 8 - Termograma da análise termogravimétrica
Fonte: Autoria própria (2018)

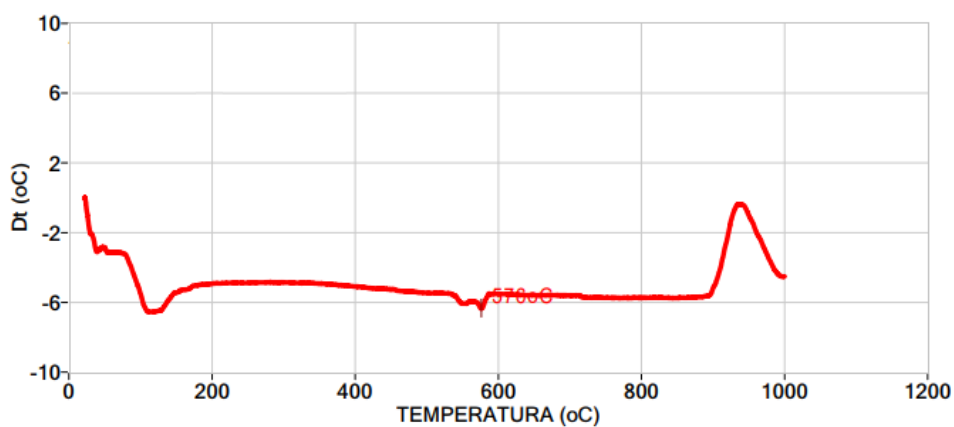


Figura 9 - Termograma da análise térmica diferencial
Fonte: Autoria própria (2018)

Os mineirais formadores da estrutura química do adsorvente e suas respectivas fórmulas químicas foram verificados por difratometria de raios-x e estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 11.

Tabela 9 – Minerais e fórmula química constituintes do adsorvente

Legenda	Fórmula química	Mineral
Q	SiO ₂	Quartzo
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de alumínio
M	CO ₃ H ₂ AlO ₂	Metóxido de hidróxido de alumínio

Fonte: Autoria própria (2018)

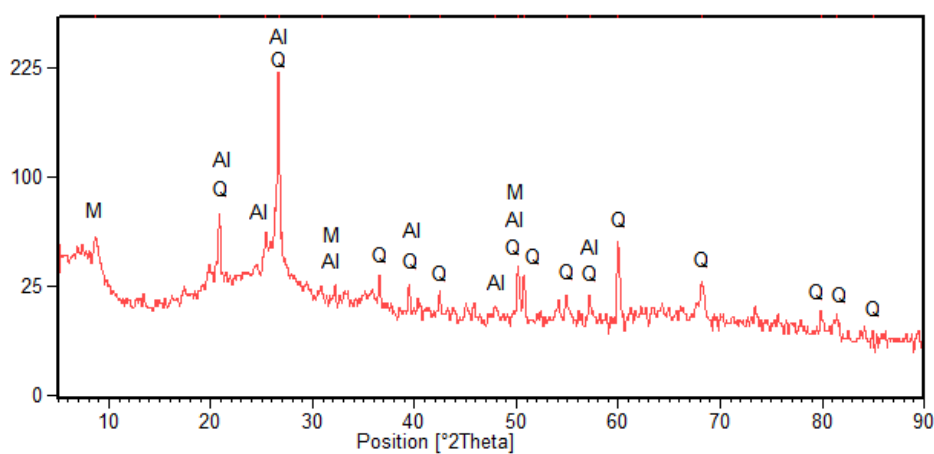


Figura 10 - Composição química obtida pelo DRX
Fonte: Autoria própria (2018)

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados obtidos através da cinética de adsorção estão expostos na Figura 12. O comportamento do processo foi ajustado de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren. Os parâmetros encontrados por meio destes ajustes estão demonstrados na Tabela 10.

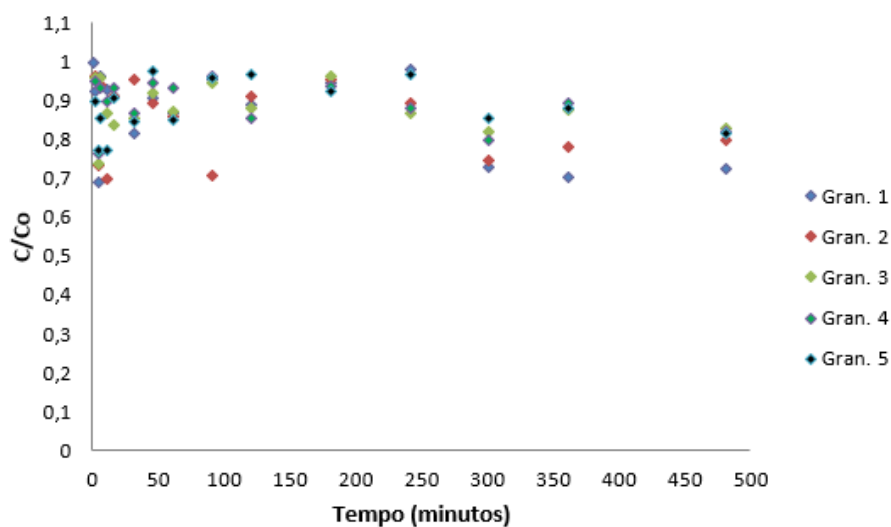


Figura 11 - Gráfico da eficiência de remoção em função do tempo de contato
Fonte: Autoria própria (2018)

O processo teve início já nos primeiros minutos de contato entre adsorvente e adsorvato, ficando mais intenso até o tempo de equilíbrio, definido como 360 minutos. Como consequência do rápido desencadeamento da adsorção, pode-se concluir que existe alta afinidade entre o fósforo e a cerâmica vermelha.

O melhor ajuste foi alcançado no pseudo-segundo modelo, tendo como base o coeficiente de determinação (R^2) mais elevado em todas as faixas granulométricas estudadas.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

(continua)

Faixa granulométrica (mm)	Pseudo-Primeira Ordem	
	k_1 ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R^2
0,6 – 1,2	0,363	0,9198
1,21 – 2,4	0,269	0,8434
2,41 – 4,8	0,394	0,7788
4,81 – 6,3	0,276	0,7225
6,31 – 9,5	0,186	0,9662

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem**(conclusão)**

Pseudo-Segunda Ordem		
	k2 (mg g⁻¹ h⁻¹)	R²
0,6 – 1,2	131,843	0,9723
1,21 – 2,4	33,744	0,9509
2,41 – 4,8	35,090	0,9786
4,81 – 6,3	382,707	0,9920
6,31 – 9,5	28,372	0,9997

Fonte: autoria própria (2018)

O ensaio de eficiências de remoção foi realizado submetendo o conjunto de diferentes concentrações iniciais do adsorvato e massas do adsorvente à rotação ao longo de 360 minutos. As eficiências médias alcançadas estão dispostas na Tabela 11, juntamente com os parâmetros empregados.

A maior eficiência (45,73%) foi verificada para concentração de 15 mg L⁻¹ de fósforo, utilizando 1,5 g de material compreendido na faixa de 0,6 mm – 1,2 mm. Por outro lado, a menor eficiência (3,81%) foi notada com concentração de 18,5 mg L⁻¹ com 0,6 g do adsorvente da faixa 6,31 mm – 9,5 mm.

É possível constatar que os materiais mais finos foram mais eficientes na remoção do fósforo. Verificou-se também que o aumento da massa do adsorvente influenciou positivamente na eficiência de remoção, ao passo em que o aumento da concentração inicial do adsorvato influenciou negativamente. Os resultados encontrados corroboram o afirmado por Adamson e Gast (1997).

A interferência exercida pelos parâmetros está demonstrada na Tabela 12. Observa-se que os fatores que exercem efeitos significativos ao nível de 5% de significância para remoção fósforo variam de acordo com a faixa granulométrica analisada. Para que gerem estes efeitos, os parâmetros devem apresentar valores de p-valor inferiores a 0,05. Portanto, estes fatores são representados pelas relações: massa x [PO₄⁻³] na faixa granulométrica de 0,6 mm – 1,2 mm; massa (Q), [PO₄⁻³] (Q) e massa x [PO₄⁻³] nas faixas 1,21 – 2,4 mm e 4,81 – 6,3 mm e massa (Q) e [PO₄⁻³] (Q) nas faixas 2,41 mm – 4,8 mm e 6,31 mm – 9,5 mm.

Tabela 11 – Eficiências de remoção para variáveis resposta

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas		Eficiência de remoção Variável resposta (%)				
	Massa (g)	[PO ₄ ⁻³] (mg L ⁻¹)	Massa (g)	[PO ₄ ⁻³] (mg L ⁻¹)	0,6 – 1,2	1,21 – 2,4	2,41 – 4,8	4,81 – 6,3	6,31 – 9,5
1	-1	-1	0,6	11,5	32,09	27,00	24,35	16,87	14,48
2	+1	-1	1,4	11,5	44,48	39,83	33,35	28,74	18,13
3	-1	+1	0,6	18,5	32,03	14,73	11,78	6,73	3,81
4	+1	+1	1,4	18,5	44,65	33,81	31,49	16,43	11,86
5	-1,414	0	0,5	15,0	23,90	19,77	17,07	13,90	9,83
6	+1,414	0	1,5	15,0	45,73	35,40	35,07	30,83	27,83
7	0	-1,414	1,0	10,0	43,95	37,75	35,40	26,10	17,30
8	0	+1,414	1,0	20,0	27,68	20,15	18,83	14,25	4,21
9	0	0	1,0	15,0	30,83	29,20	23,90	21,03	20,10
10	0	0	1,0	15,0	28,33	23,67	23,73	20,53	15,50
11	0	0	1,0	15,0	33,97	28,43	24,07	21,07	18,43

Fonte: Autoria própria (2018)

Tabela 12 - Efeitos estimados para a remoção de PO₄⁻³

(continua)

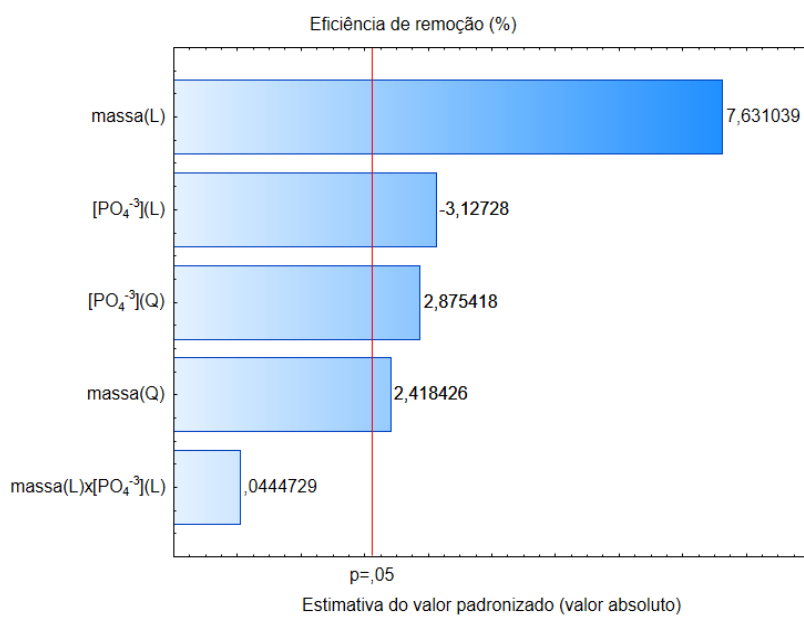
	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão	T	p-valor	Erro Padrão
0,6 – 1,2 mm	Média/Intercepto	31,0438	1,4950	20,76513	0,0000	1,494999
	massa (L)	13,9734	1,8311	7,63104	0,0000	0,915565
	massa (Q)	5,2716	2,1798	2,41843	0,027877	1,089881
	[PO ₄ ⁻³] (L)	-5,7265	1,8311	-3,12728	0,006498	0,915565
	[PO ₄ ⁻³] (Q)	6,2677	2,1798	2,87542	0,010987	1,089881
	pH x [PO ₄ ⁻³]	0,1151	2,5894	0,04447	0,965078	1,294707

Tabela 12 - Efeitos estimados para a remoção de PO_4^{3-}

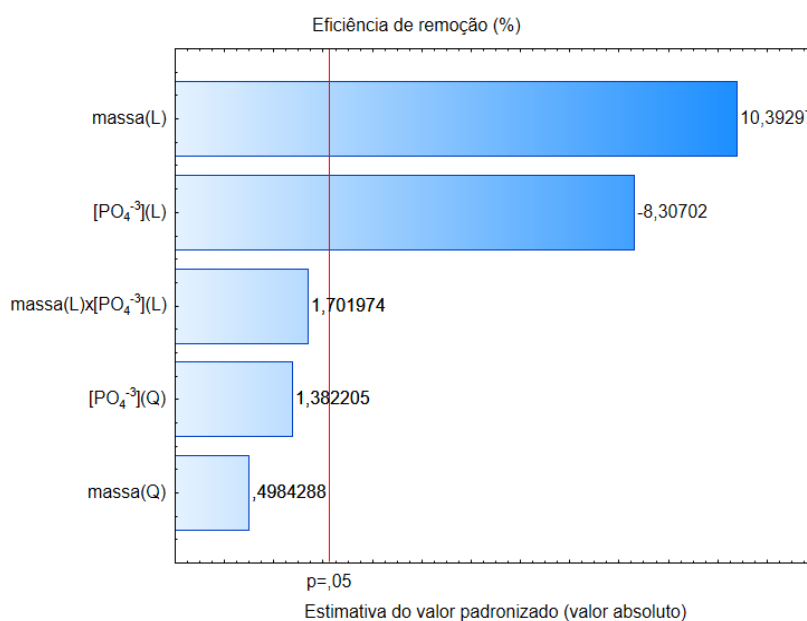
						(conclusão)
	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão	T	p-valor	Erro Padrão
1,21 – 2,4 mm	Média/Intercepto	27,0999	1,060922	25,54371	0,000000	1,060922
	massa (L)	13,5052	1,299457	10,39297	0,000000	0,649728
	massa (Q)	0,7710	1,546862	0,49843	0,624964	0,773431
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (L)	-10,7946	1,299457	-8,30702	0,000000	0,649728
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (Q)	2,1381	1,546862	1,38220	0,185902	0,773431
	massa x $[\text{PO}_4^{3-}]$	3,1275	1,837571	1,70197	0,108107	0,918785
2,41 – 4,8 mm	Média/Intercepto	23,90027	1,270102	18,81760	0,000000	1,270102
	massa (L)	13,54072	1,555668	8,70412	0,000000	0,777834
	massa (Q)	1,49239	1,851854	0,80589	0,432122	0,925927
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (L)	-9,46704	1,555668	-6,08551	0,000016	0,777834
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (Q)	2,53854	1,851854	1,37081	0,189359	0,925927
	massa x $[\text{PO}_4^{3-}]$	5,35135	2,199881	2,43256	0,027101	1,099941
4,81 – 6,3 mm	Média/Intercepto	20,87860	1,048355	19,91558	0,000000	1,048355
	massa (L)	11,38072	1,284065	8,86304	0,000000	0,642032
	massa (Q)	-0,55107	1,528539	-0,36052	0,723171	0,764270
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (L)	-9,80169	1,284065	-7,63333	0,000001	0,642032
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (Q)	-2,74397	1,528539	-1,79516	0,091539	0,764270
	pH x $[\text{PO}_4^{3-}]$	-1,08343	1,815804	-0,59667	0,559078	0,907902
6,31 – 9,5 mm	Média/Intercepto	18,01166	1,534276	11,73952	0,000000	1,534276
	massa (L)	9,29096	1,879238	4,94400	0,000147	0,939619
	massa (Q)	-0,53961	2,237029	-0,24122	0,812452	1,118515
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (L)	-8,86172	1,879238	-4,71559	0,000233	0,939619
	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (Q)	-8,62012	2,237029	-3,85338	0,001405	1,118515
	massa x $[\text{PO}_4^{3-}]$	2,20094	2,657444	0,82822	0,419731	1,328722

Fonte: autoria própria (2018)

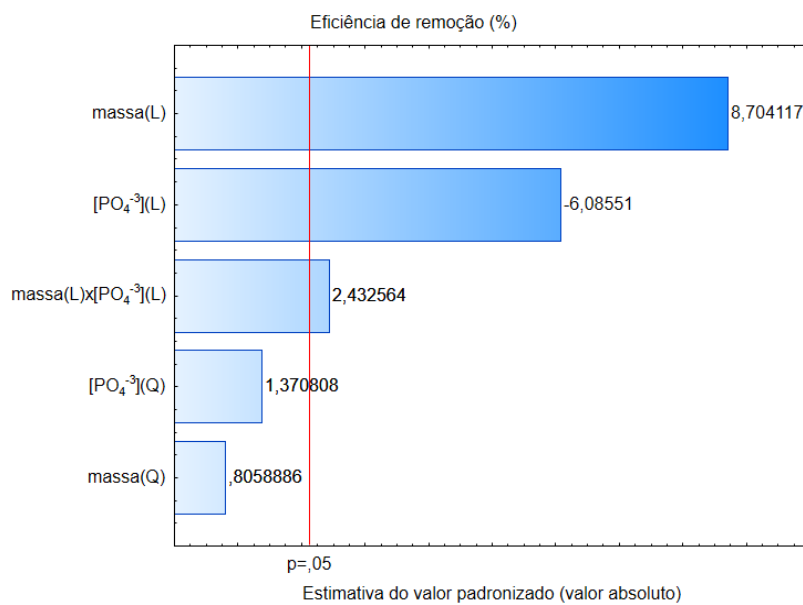
As significâncias dos fatores na remoção de fósforo são visualmente representadas pelos gráficos de Pareto, ilustrados na Figura 13 de (a) a (e). Nestes gráficos é possível visualizar os efeitos lineares, quadráticos e da interação das variáveis estudadas.



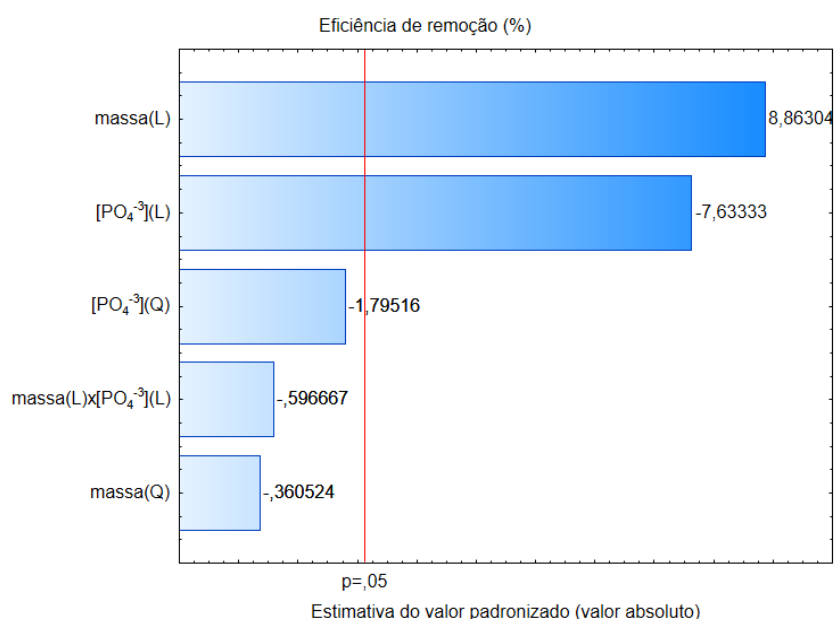
(a) - 0,6 - 1,2 mm



(b) - 1,21 - 2,4 mm



(c) – 2,41 – 4,8 mm



(d) – 4,8 – 6,3 mm

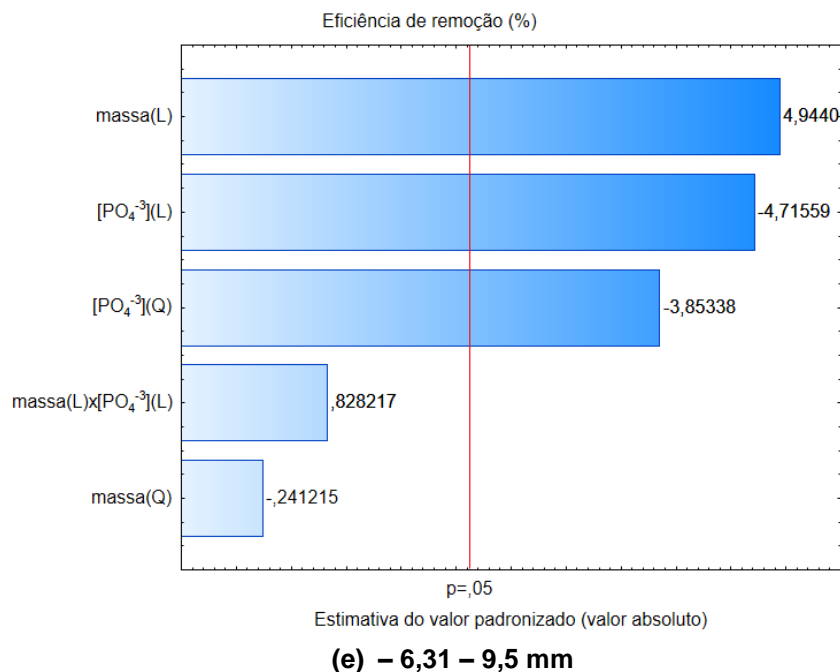


Figura 12 – Gráficos de Pareto

Fonte: Autoria própria (2018)

Os efeitos são considerados relevantes quando a barra horizontal correspondente ultrapassa a linha vermelha, indicador de p-valor de 0,05. É possível verificar que os parâmetros de massa de adsorvente e concentração de adsorvato lineares produzem efeitos significativos em todas as faixas granulométricas estudadas. Os outros parâmetros variam de acordo com o grupo analisado, o que pode ser consequência de eventuais erros experimentais.

Posteriormente, os dados foram submetidos à análises de variância (ANOVA), gerando os valores apresentados na Tabela 13.

Os fatores não significativos na geração de efeitos foram excluídos para posterior elaboração dos modelos matemáticos de regressão. Os fatores significativos utilizados nos modelos são apresentados na Tabela 14 e os modelos na Tabela 15.

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do PO_4^{3-}

Variável resposta (%)	Faixa Granulométrica (mm)	Fonte de variação	SQ	G	QM	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Eficiência de remoção (%)	0,6 – 1,2	Regressão (modelo)	1101,37	4	275,34	21,81	2,96	7,36
		Resíduo	214,59	17	12,62			
		Total	1273,85	21				
	1,21 – 2,4	Regressão (modelo)	1195,49	2	597,74	80,79	3,52	22,94
		Resíduo	140,58	19	7,40	Total	1336,06	21
		Total	1336,06	21				
	2,41 – 4,8	Regressão (modelo)	1149,01	3	383,00	39,45	3,16	12,48
		Resíduo	174,77	18	9,71			
		Total	1323,78	21				
	4,81 – 6,3	Regressão (modelo)	902,24	2	451,12	66,29	3,52	18,82
		Resíduo	129,31	19	6,81			
		Total	1031,55	21				
	6,31 – 9,5	Regressão (modelo)	880,50	3	293,49	22,34	3,16	7,07
		Resíduo	236,49	18	13,13			
		Total	1116,99	21				

Fonte: Autoria própria (2018)

Tabela 14 - Análise de variância para obtenção dos modelos matemáticos

(continua)

Faixa granulométrica (mm)	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	T	p-valor
0,6 – 1,2	Média/Intercepto	31,04384	1,450451	21,40289	0,0000
	massa (L)	6,98671	0,888283	7,86541	0,0000
	massa (Q)	2,63580	1,057405	2,49270	0,023293
	[PO ₄ ⁻³] (L)	-2,86323	0,888283	-3,22333	0,004991
	[PO ₄ ⁻³] (Q)	3,13386	1,057405	2,96373	0,008702
	massa x [PO ₄ ⁻³]	-	-	-	-
1,21 – 2,4	Média/Intercepto	28,15757	0,579929	48,55350	0,000000
	massa (L)	6,75261	0,680078	9,92916	0,000000
	massa (Q)	-	-	-	-
	[PO ₄ ⁻³] (L)	-5,39731	0,680078	-7,93631	0,000000
	[PO ₄ ⁻³] (Q)	-	-	-	-
	massa x [PO ₄ ⁻³]	-	-	-	-
2,41 – 4,8	Média/Intercepto	25,36584	0,664335	38,18231	0,000000
	massa (L)	6,77036	0,779061	8,69042	0,000000
	massa (Q)	-	-	-	-
	[PO ₄ ⁻³] (L)	-4,73352	0,779061	-6,07593	0,000010
	[PO ₄ ⁻³] (Q)	-	-	-	-
	massa x [PO ₄ ⁻³]	2,67568	1,101675	2,42873	0,025853
4,81 – 6,3	Média/Intercepto	19,68058	0,556194	35,38440	0,000000
	massa (L)	5,69036	0,652244	8,72428	0,000000
	massa (Q)	-	-	-	-
	[PO ₄ ⁻³] (L)	-4,90084	0,652244	-7,51382	0,000000
	[PO ₄ ⁻³] (Q)	-	-	-	-
	massa x [PO ₄ ⁻³]	-	-	-	-

Tabela 14 - Análise de variância para obtenção dos modelos matemáticos

					(conclusão)
	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão¹	T	p-valor
6,31 – 9,5	Média/Intercepto	17,75779	1,076752	16,49199	0,000000
	massa (L)	4,64548	0,906248	5,12606	0,000071
	massa (Q)	-	-	-	-
	[PO ₄ ⁻³] (L)	-4,43086	0,906248	-4,88924	0,000118
	[PO ₄ ⁻³] (Q)	-4,23074	1,031119	-4,10306	0,000668
	massa x [PO ₄ ⁻³]	-	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2018)

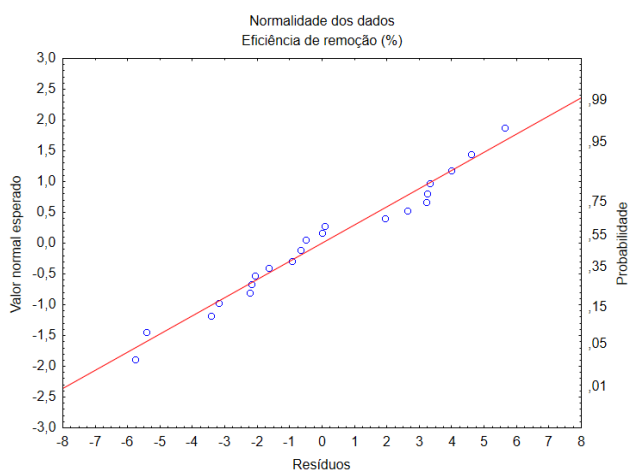
Tabela 15 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R²) das variáveis respostas

mm	Modelo de Regressão	R² (%)
0,6 – 1,2	$31,04 + 6,99(\text{massa}) + 2,63(\text{massa})^2 - 2,86([\text{PO}_4^{-3}]) + 3,13([\text{PO}_4^{-3}]^2)$	83
1,21 – 2,4	$28,16 + 6,75(\text{massa}) - 5,39([\text{PO}_4^{-3}])$	89
2,41 – 4,8	$25,37 + 6,77(\text{massa}) - 4,73([\text{PO}_4^{-3}]) + 2,37(\text{massa} \times ([\text{PO}_4^{-3}]^2))$	87
4,81 – 6,3	$19,68 + 5,69(\text{massa}) - 4,90([\text{PO}_4^{-3}])$	87
6,31 – 9,5	$17,76 + 4,64(\text{massa}) - 4,43([\text{PO}_4^{-3}]) - 4,23([\text{PO}_4^{-3}]^2)$	79

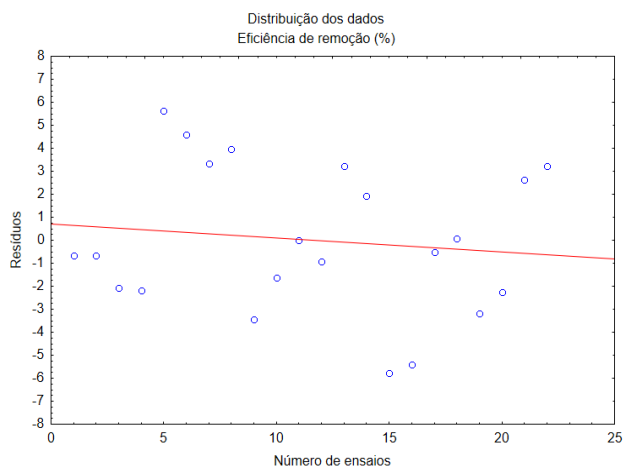
Fonte: Autoria própria (2018)

Os coeficientes de determinação (R²) indicam a porcentagem das variações de eficiência de remoção que podem ser explicadas pelo modelo de regressão, variando de 79% na faixa entre 4,81 – 6,3 mm a 89% entre 1,21 – 2,4 mm.

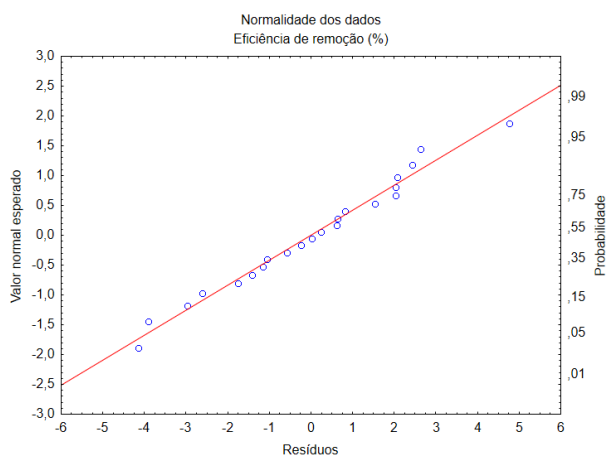
A Figura 14 expõe a probabilidade normal em função das variáveis resposta (a, c, e, g, i) e a distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (b, d, f, h, j). O ajuste de probabilidade próximo às retas e a distribuição aleatória de erros corroboram a validade estatística dos dados.



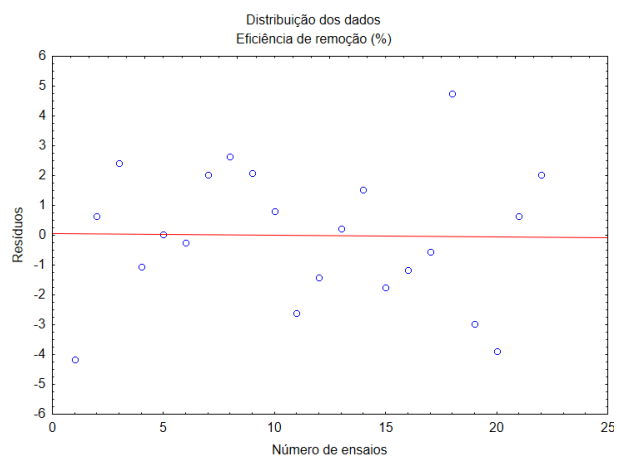
(a) - 0,6 – 1,2 mm



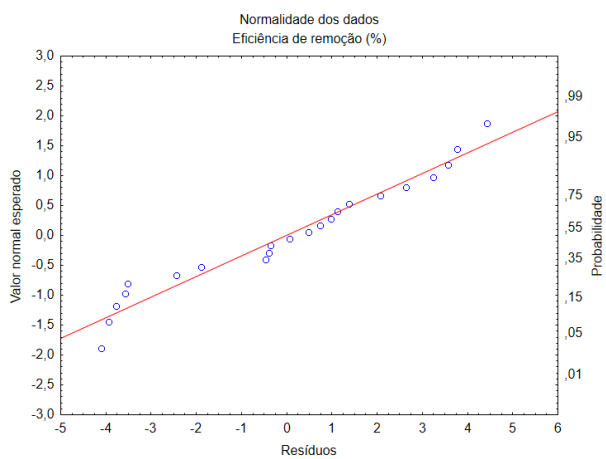
(b) - 0,6 – 1,2 mm



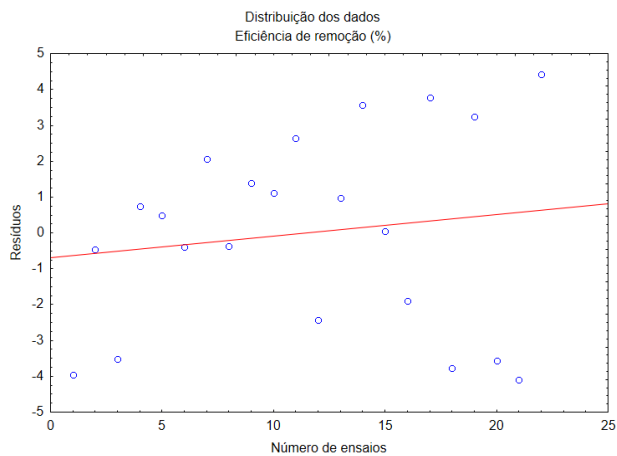
(c) - 1,21 – 2,4 mm



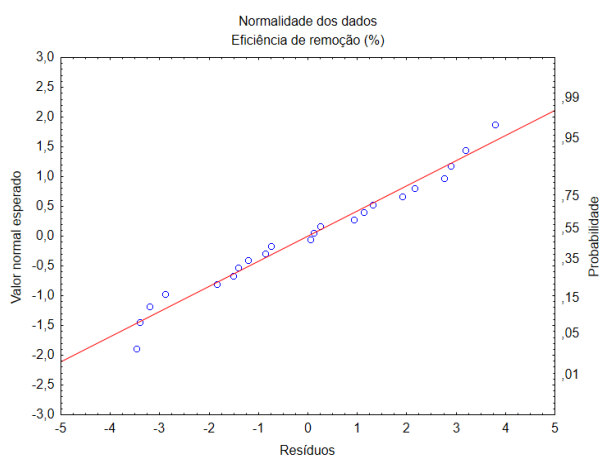
(d) - 1,21 – 2,4 mm



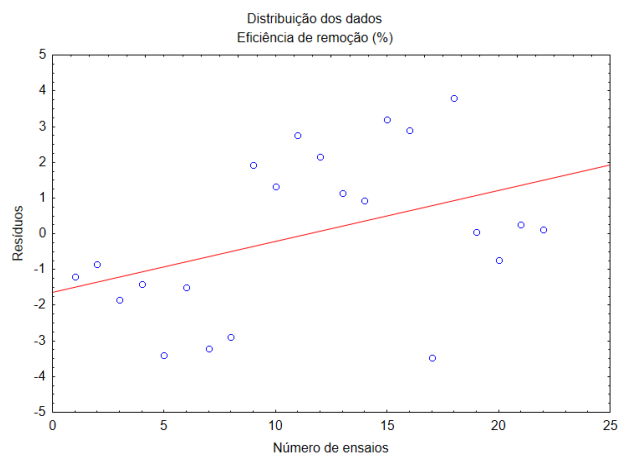
(e) - 2,41 – 4,8 mm



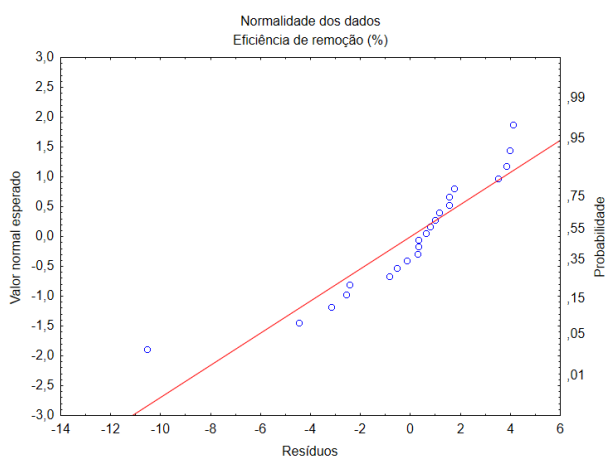
(f) - 2,41 – 4,8 mm



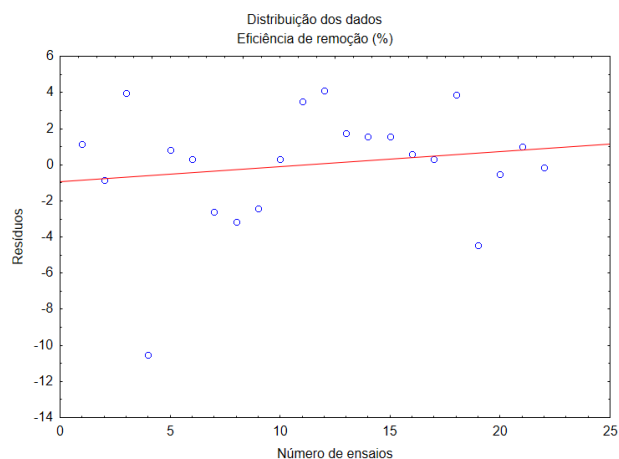
(g) - 4,81 – 6,3 mm



(h) - 4,81 – 6,3 mm



(i) - 6,31 – 9,5 mm



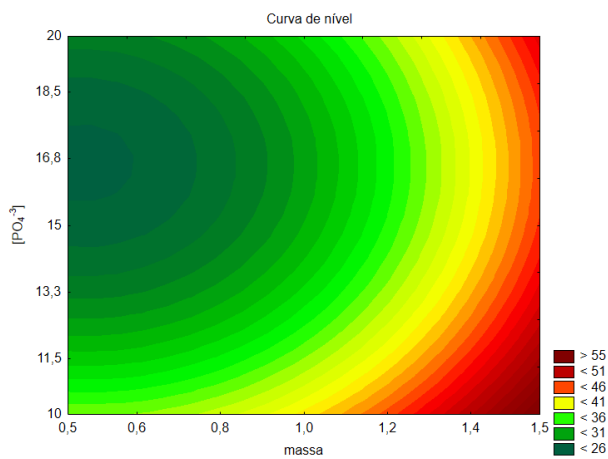
(j) - 6,31 – 9,5 mm

Figura 13 – Gráficos de normalidade dos resíduos (a, c, e, g, i) e resíduos em função do número de ensaios (b, d, f, h, j)

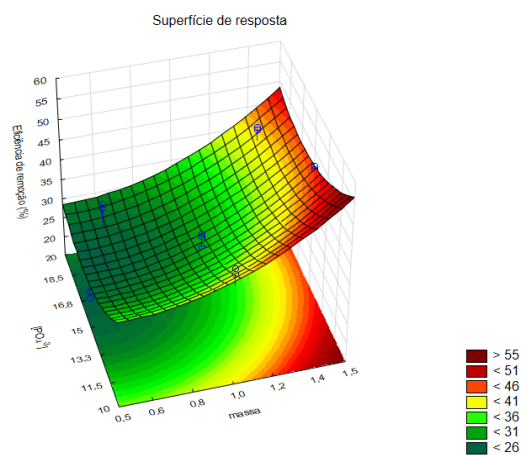
Fonte: Autoria própria (2018)

A partir dos modelos de regressão foram elaboradas curvas de nível e superfícies de resposta, ilustradas na Figura 15.

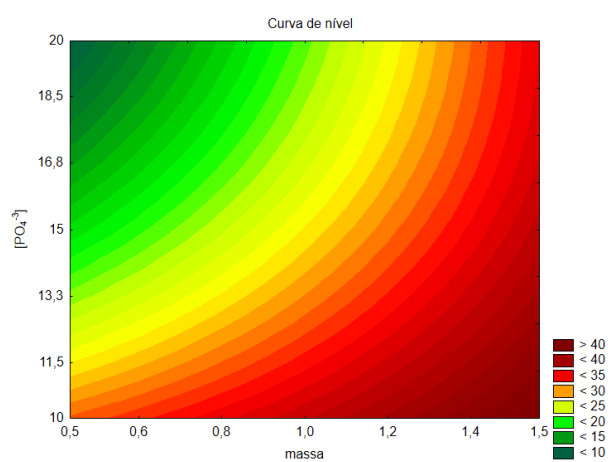
As curvas indicam a combinação ótima entre a massa e a concentração inicial de fósforo para cada variável resposta, assim como destacam a região ótima de remoção do elemento.



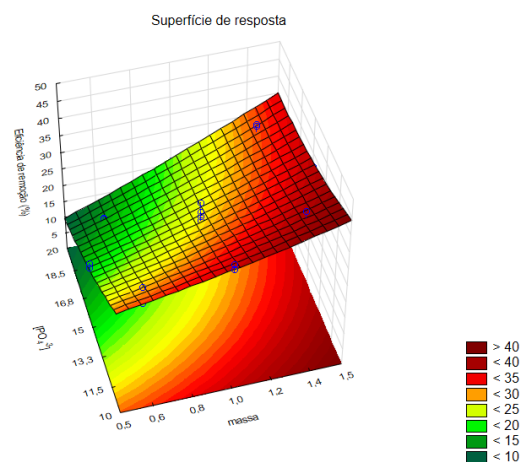
(a) - 0,6 – 1,2 mm



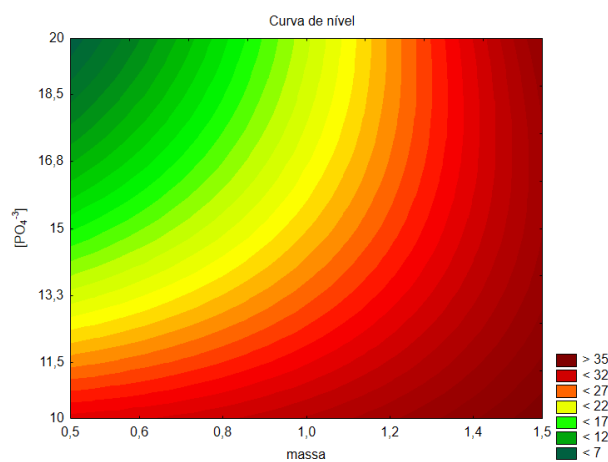
(b) - 0,6 – 1,2 mm



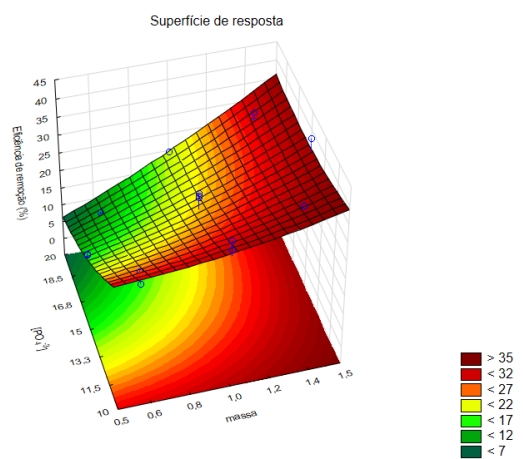
(c) - 1,21 – 2,4 mm



(d) - 1,21 – 2,4 mm



(e) - 2,41 – 4,8 mm



(f) - 2,41 – 4,8 mm

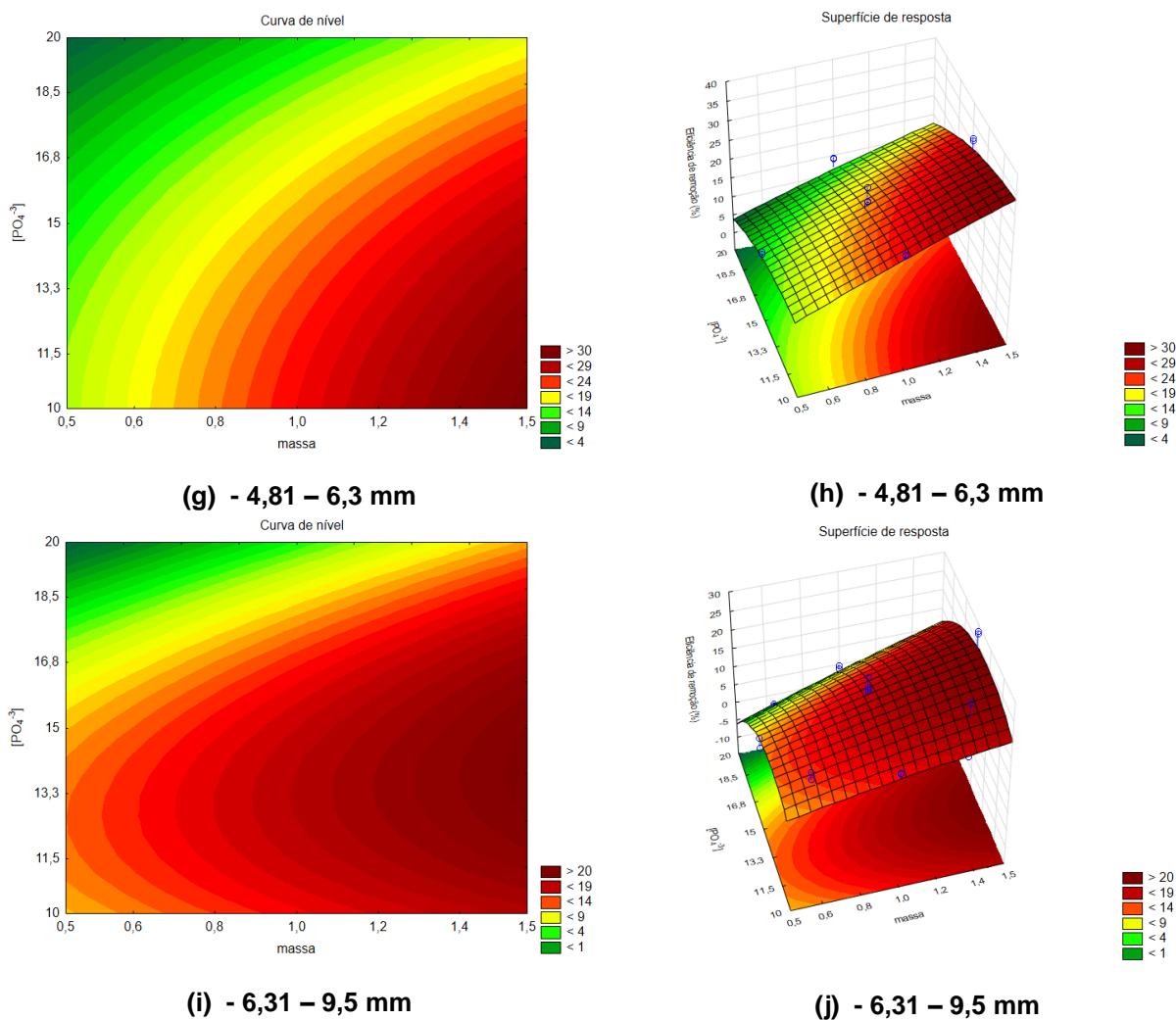
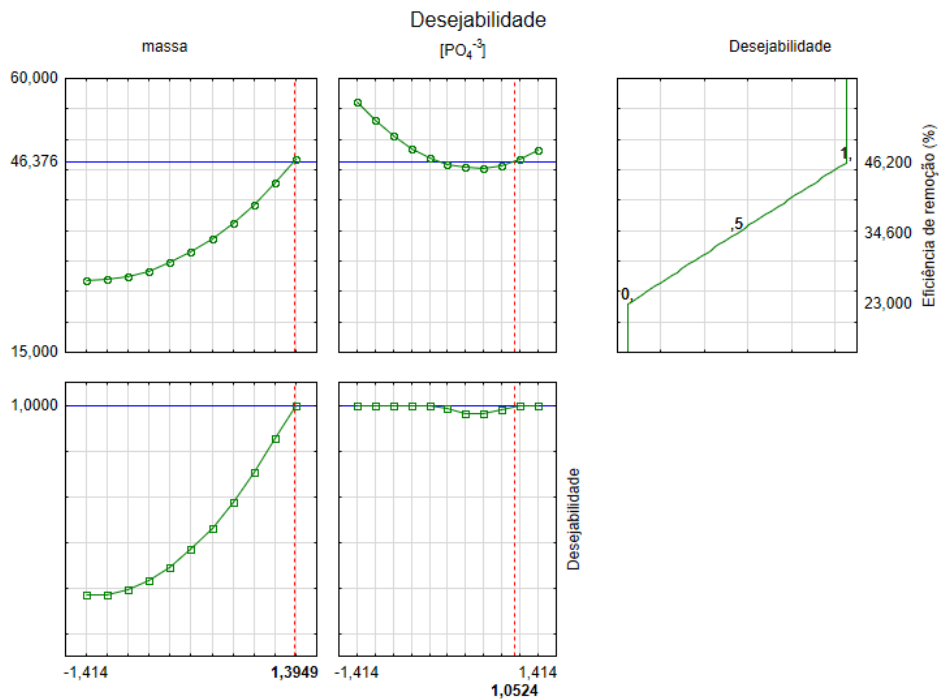


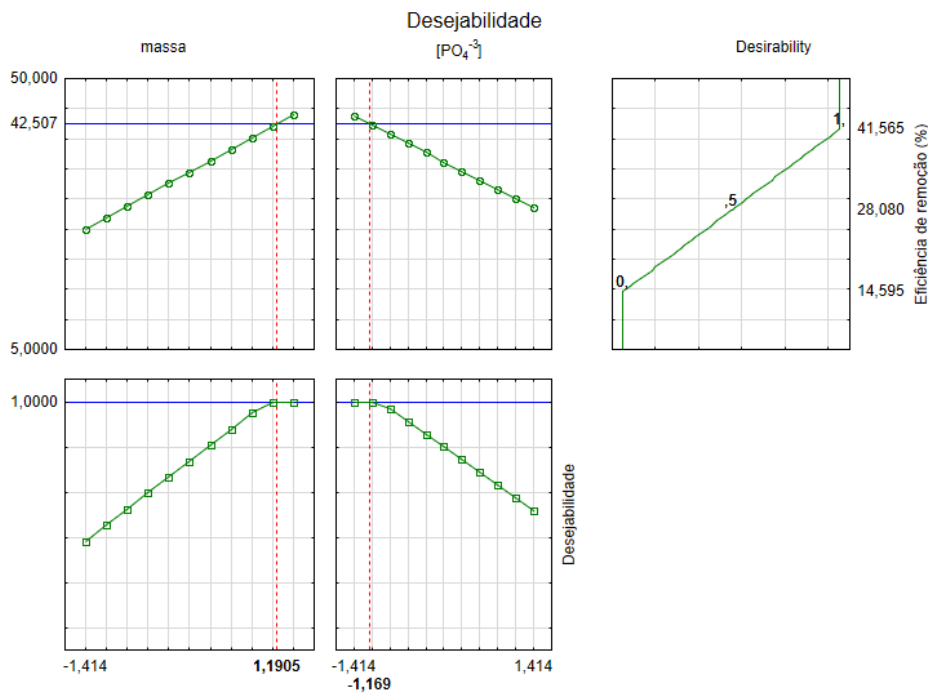
Figura 14 – Curvas de nível (a, c, e, g, i) e superfícies de resposta (b, d, f, h, j)
Fonte: Autoria própria (2018)

Nota-se que, apesar das diferenças observadas entre as faixas granulométricas, as regiões de maior eficiência estão sempre localizadas no canto inferior direito, relacionado aos menores valores de concentração de adsorvato e às maiores massas de adsorvente.

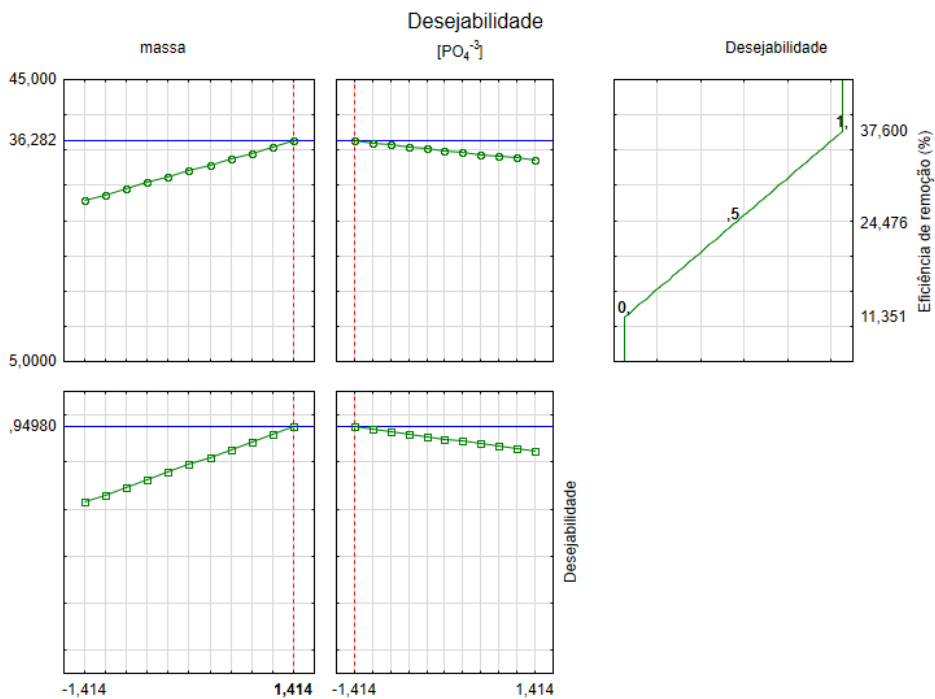
Foram obtidos os pares ótimos para remoção de fósforo pelos gráficos de desejabilidade (Figura 16), o que possibilitou o teste experimental dos modelos regressão.



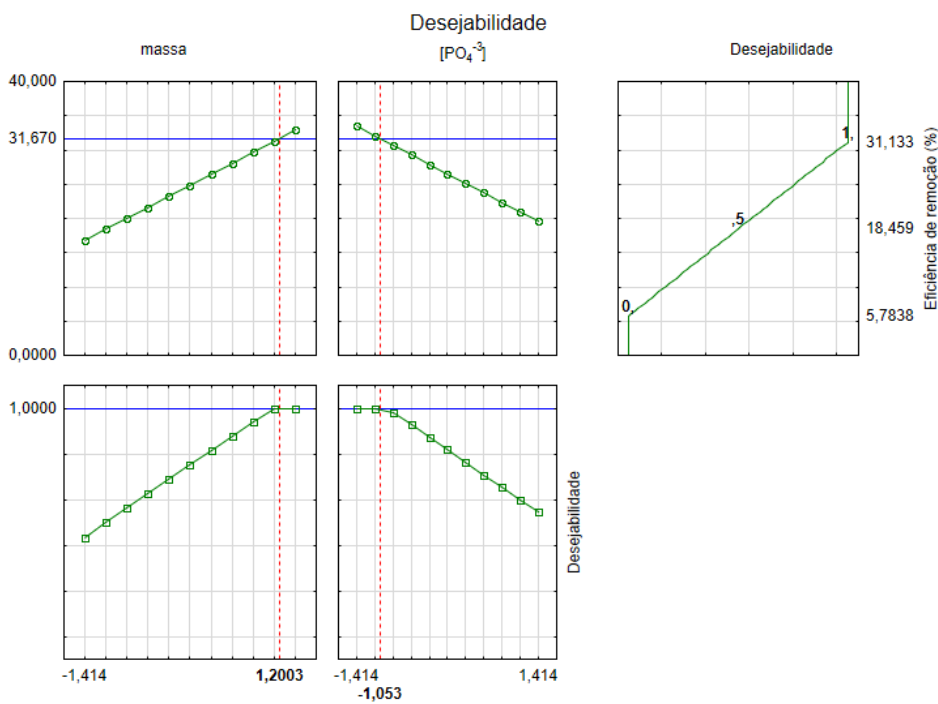
(a) - 0,6 - 1,2 mm



(b) - 1,21 - 2,4 mm



(c) - 2,41 – 4,8 mm



(d) - 4,81 – 6,3 mm

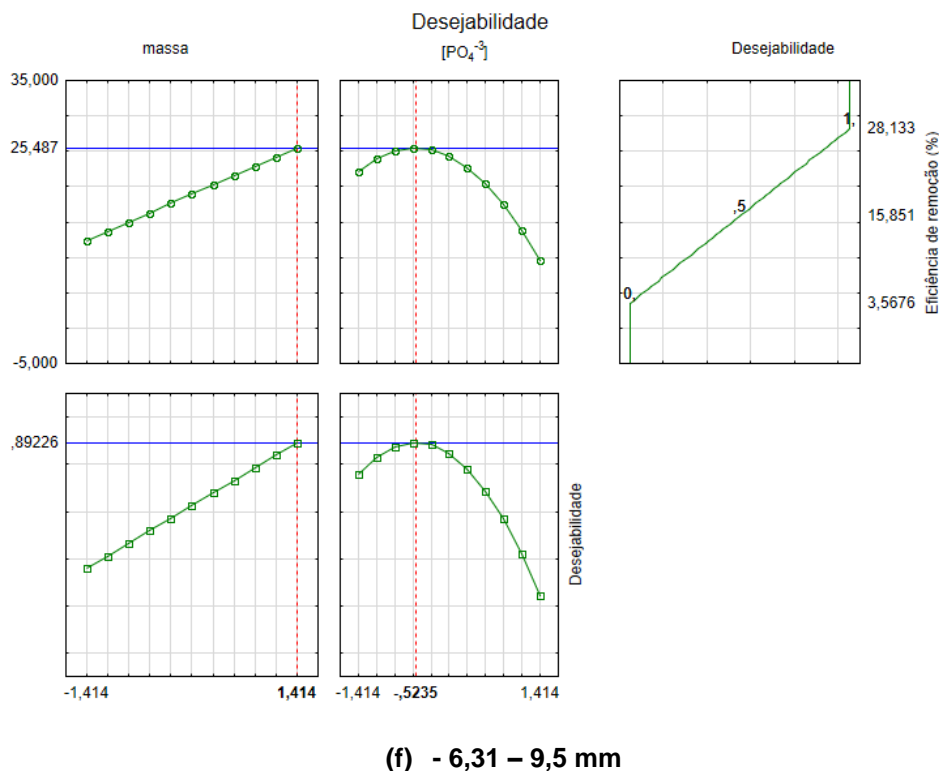


Figura 15 – Gráficos de desejabilidade

Fonte: Autoria própria (2018)

As linhas com pontos verdes representadas na Figura 18 indicam os valores de eficiência analisados de forma conjunta. A linha azul, por sua vez, sinaliza o ponto ótimo de cada variável. A linha vermelha tracejada representa a condição ótima para remoção do adsorvato.

Os valores ótimos obtidos foram inseridos nos modelos de regressão para comparação entre os resultados teóricos e experimentais, objetivando verificar a precisão dos modelos. As amostras com os pares ótimos foram testadas no Laboratório de Saneamento (LabSan), seguindo o procedimento adotado durante os demais ensaios cinéticos. As condições ótimas e os resultados alcançados estão apresentados na Tabela 16.

As eficiências de remoção experimentais se aproximaram das teóricas nas faixas entre 0,6 – 1,2 mm; 4,81 – 6,3 mm e 6,31 – 9,5 mm (diferenças de 2,36 %, 4,44% e 0,97%, respectivamente), corroborando os modelos de regressão encontrados para estes grupos. Contudo, acentuadas discrepâncias foram

registradas nas faixas de 1,21 – 2,4 mm (19,78%) e 2,41 – 4,8 mm (15,78%), o que indica que nestes casos os modelos não podem ser validados. Estas diferenças podem ter sido causadas por possíveis falhas ocorrentes na execução dos ensaios, a exemplo da situação verificada por meio da análise dos diagramas de Pareto.

Tabela 16 – Pares ótimos e suas eficiências de remoção

Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas		Eficiências calculadas no modelo (%) [Eficiência experimental encontrada %]				
Massa (g)	[PO ₄ ⁻³] (mg L ⁻¹)	Massa (g)	[PO ₄ ⁻³] (mg L ⁻¹)	0,6 – 1,2 mm	1,21 – 2,4 mm	2,41 – 4,8 mm	4,81 – 6,3 mm	6,31 – 9,5 mm
1,3949	1,0524	1,5	18,7	46,37 [48,73]	-	-	-	-
1,1905	-1,1690	1,44	10,9	-	42,50 [62,28]	-	-	-
1,414	-1,414	1,5	10,0	-	-	36,30 [52,38]	-	-
1,2003	-1,0530	1,45	11,3	-	-	-	31,67 [36,11]	-
1,414	-0,5235	1,5	13,17	-	-	-	-	25,49 [26,46]

Fonte: Autoria própria (2018)

Por meio dos ensaios realizados foi possível verificar que as maiores remoções foram atingidas pelos materiais mais finos, e estão na ordem de 45%. Nos casos críticos de menor eficiência (materias mais graúdos), foram obtidos valores menores do que 5%.

Santos (2016) obteve eficiência de até 38% na remoção de fósforo com carvão ativado. Desta forma, a utilização de resíduo de cerâmica vermelha neste tratamento é viável, especialmente se empregadas partículas menores do que 1,2 mm, visto que mantêm o índice próximo de 40%.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as eficiências na remoção de fósforo de solução aquosa através do uso de diferentes faixas granulométricas de cerâmica vermelha como material adsorvente.

A caracterização física da cerâmica indicou baixos teores médios de umidade (1,15%), cinzas (1,83%) e materiais voláteis (2,30%), o que contribui com o processo de adsorção conforme visto em Resultados e Discussões. O aumento da superfície específica do material nas faixas mais finas indica que estas alcançam maiores eficiências de remoção, o que foi verificado durante a etapa experimental deste trabalho. A porosimetria por intrusão de mercúrio e as análises térmicas realizadas caracterizaram a cerâmica estudada a fim de possibilitar a correlação entre as remoções obtidas e as particularidades do material.

As caracterizações químicas foram realizadas para o mesmo fim, tendo o ensaio DRX indicado a presença de quartzo, sulfato de alumínio e metóxido de hidróxido de alumínio na composição das amostras. Por sua vez, o ensaio de Chapelle modificado verificou um teor de 409,67 mg de Ca(OH)_2 fixado para cada grama de cerâmica.

As remoções de fósforo alcançadas pelos pares de massa de adsorvente e concentração inicial de adsorvato (definidos pelo DCCR) foram analisadas estatisticamente objetivando encontrar os pares ótimos para cada faixa estudada. Foram obtidos os pares 1,50 g e 18,7 mg L⁻¹ (0,6 – 1,2 mm), 1,44 g e 10,9 mg L⁻¹ (1,21 – 2,4 mm), 1,50 g e 10,0 mg L⁻¹ (2,41 – 4,8 mm), 1,45 g e 11,3 mg L⁻¹ (4,81 – 6,3 mm) e 1,50 g e 13,20 mg L⁻¹ (6,31 – 9,5 mm). Foi verificado que a massa de adsorvente é diretamente proporcional à eficiência de remoção, enquanto a concentração inicial de adsorvato é inversamente proporcional.

Os pares ótimos foram testados nos modelos matemáticos de regressão para comparar as eficiências teóricas com as experimentais. Resultados similares corroboram a validade dos modelos e foram encontrados nas faixas 0,6 – 1,2 mm; 4,81 – 6,3 mm e 6,31 – 9,5 mm (diferenças respectivas de 2,36%, 4,44% e 0,97%). As diferenças de 19,78% e 15,78% verificadas nas faixas 1,21 – 2,4 mm e 2,41 – 4,8 mm indicam que os modelos encontrados para estas condições não podem ser

ratificados. Outra possibilidade é a de que os modelos sejam adequados, estando as diferenças vinculadas à falhas experimentais.

Os dados da cinética de adsorção foram melhor ajustados à pseudo-segunda ordem de Lagergren, sendo os valores de R^2 superiores a 0,95 em todas as granulometrias estudadas. O tempo de equilíbrio encontrado através do ensaio foi de 360 minutos, registrando-se adsorção logo nos instantes iniciais de contato.

As eficiências de remoção de fósforo de solução aquosa obtidas por cerâmica vermelha residual retida nas peneiras de aberturas de 0,6 mm (45,73%), 1,2 mm (39,83%), 2,4 mm (35,40%), 4,8 mm (30,83%) e 6,3 mm (27,83%) indicam que o material pode ser empregado como adsorvente no tratamento do nutriente, além de corroborar a maior eficácia de granulometrias mais finas. Contudo, mesmo a maior remoção alcançada (45,73%) é insuficiente para adequar os efluentes aos padrões de lançamento determinados através da Resolução CONAMA 430 (2011), sendo portanto necessária a realização de tratamento complementar.

É importante destacar que a aplicação da cerâmica vermelha residual na remoção de fósforo de esgotos sanitários também depende de seu comportamento durante o processo de dessorção, responsável por possibilitar a reutilização do nutriente removido.

São sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar as eficiências de remoção de fósforo alcançadas por faixas granulométricas mais finas do que as estudadas;
- Avaliar as eficiências de remoção de fósforo alcançadas por diferentes materiais adsorventes;
- Estudar a adsorção em colunas sequenciais de leito fixo de fluxo ascendente e comparar os resultados obtidos com os experimentais em batelada;
- Avaliar possibilidades de destinação dos adsorventes após sua saturação, como a incorporação do material ao concreto ou outros materiais para construção civil;
- Realizar estudos de dessorção de fósforo pelo adsorvente estudado;
- Avaliar as eficiências de remoção de fósforo em efluentes reais;
- Obter modelos de regressão válidos para as granulometrias retidas nas peneiras 1,2 mm e 2,4 mm e;
- Verificar as eficiências de remoção obtidas por cerâmica vermelha residual quimicamente ativada.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: A Wiley Interscience Publication, 6th edition, p. 530-658, 1997.

ADHYA, T. K.; KUMAR, N.; REDDY, G.; PODILE, A. R.; BEE, H.; SAMANTARAY, B. **Microbial mobilization of soil phosphorus and sustainable P management in agricultural soils**. *Current Science*, 108, pp. 1280–1287, 2015.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T.A. **Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater**. *Journal of Environmental Management*, 130, p. 170-183, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2866 – 94**: Standard test method for total ash content of activated carbon. Philadelphia, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2867 – 17**: Standard test methods for moisture in activated carbon. Philadelphia, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3838 – 80**: Standard test method for pH of activated carbon. Philadelphia, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4404 - 84**: Standard test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry. Philadelphia, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5832 – 98**: Standard test methods for volatile matter content of activated carbon samples. Philadelphia, 2004.

AMORIM, L. V.; PEREIRA, A. S. G.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Avaliação da atividade pozolânica de resíduos cerâmicos na construção civil**. *Anais do 43º Congresso Brasileiro De Cerâmica*, 2, p. 1–9, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 889, de 29 de maio de 2003** Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, 2003.

ASHLEY, K.; CORDELL, D; MAVINIC D. **A brief history of phosphorus: from the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse.** Chemosfere, 84, pp. 737 – 746, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil em 2016.** São Paulo, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 76:** Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248:** Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895:** Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado (Método de Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

BAETTKER, E. C. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Dissertação de mestrado), 2015.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., p. 86, 2005.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes.** Encontro brasileiro de adsorção, 2006.

BRASIL. **Lei nº. 9.433 de 08 de janeiro de 1997.** Institui a Política de Recursos Hídricos Brasileira. Regulamentada pelo Decreto nº. 2612/98. Brasília, 1997.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 307, de 5 de julho de 2002.** Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Brasília, 2002.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 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. Brasília, 2005.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. Brasília, 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DAS CIDADES. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Área de manejo de resíduos da construção e resíduos volumosos:** Orientação para o seu licenciamento e aplicação da Resolução Conama 307/2002. Brasília, 2005.

CHAO, I. R. S. **Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água.** Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, 2006.

CIESLIK, B.; KONIECZKA, P. **A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management.** Journal of Cleaner Production, 142, pp. 1728 – 1740, 2017.

CÓRDOBA, R. E. **Estudo do sistema de gerenciamento integrado de resíduos de construção e demolição do município de São Carlos.** Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, 2010.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Interciência, 2ª ed, p. 57- 80, 1998.

FACHINI, D. **Aglomerante alternativo para construção civil**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Dissertação de mestrado), 2010.

FERREIRA, A. L. T. S. **Remoção biológica simultânea de fósforo e nitrogênio de esgoto sanitário em reatores sequencias em batelada**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

FERREIRA FILHO, S. S. **Mecanismo de transferência de massa em sistema filtros adsorvedores**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 1996.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **More people than ever are victims of hunger**. 2009.

GARCIA, E.; JUNIOR, M. C.; CHOTOLI, F. F. **Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV): Uma Alternativa como Material Pozolânico**. Cerâmica Industrial, 1, p. 31–38, 2014.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares**. Universidade Federal do Paraná (Dissertação de mestrado), 2014.

GONÇALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. DE M. R. **Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica**. Ambiente Construído, 6, p. 83–94, 2006.

GONTIJO, L. C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco-da-baía**. Universidade Federal do Espírito Santo (Dissertação de mestrado), 1996.

HO, Y. S. **Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent.** Hydrometallurgy, 73, n. 1, p. 55- 61, 2004.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science.** Oxford University Press, p. 170- 201, 1993.

KAUWENBERGH, S. **World phosphate rock reserves and resources.** Washington International Fertilizer Development Centre (IFDC), 2010.

KIOUSSIS, D. R.; WHEATON, F. W.; KOFINAS, P. **Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels.** Aquacultural Engineering, 23, p. 315-332, 2000.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. **The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes.** Water Research, 14, p. 15-20, 1980.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from watewaters.** CRC Press, 186 p., 1996.

METCALF, A.; EDDY, F. **Wastewater engineering: treatment and reuse.:** McGraw-Hill, 4th ed, 1819 p., 2003.

MORSE, G. K.; BRETT, S. W.; GUY, J. A.; LESTER, J. N. **Review: phosphorus removal and recovery technologies.** The Science of the Total Environment, 212, p. 69-81, 1998.

MURTA, F. L. **Produção de argamassas a partir da ativação alcalina de metacaulim e de resíduo de tijolo moído por cales virgem e hidratada.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF (Dissertação de mestrado), 2008.

NEUMANN, M. G.; GESSNER F.; CIONE, A. P.P.; SARTORI, R. A.; SCHMITT CAVALHEIRO, C. C. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa.** Universidade de São Paulo, 2000.

NUNES, J.A. **Tratamento físico químico de águas residuárias industriais.** Revista Aracaju, 4ª ed., p. 81-118, 2004.

OEHMEN. A.; LEMOS, P.C.; CARVALHO, G.; YUAN, Z.; KELLER, J.; BLACKALL, L.L.; REIS, M.A.M. **Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale.** Water Research, 41, p.2271-2300, 2007.

OZACAR, M.; SENGIL, I. A. **Enhancing phosphate removal from wastewater by using polyelectrolytes and clay injection.** Journal of Hazardous Materials, 100, p. 131-146, 2003.

PANTANO, G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. **Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar.** Química Nova, 39, 2016.

PARANÁ.SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução nº 001, de 11 de janeiro de 2007.** Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Curitiba, 2005.

PASCHOALIN FILHO, J. A.; STOROPOLI, J. H.; BRUM, E. **Viabilidade econômica da utilização de resíduos de demolição reciclados na execução do contra piso de um edifício localizado na Zona Leste da cidade de São Paulo.** Gestão Educação e Tecnologia Ambiental, Santa Maria, 18, p. 928-943, 2014.

PRATT, C.; PARSONS, S. A.; SOARES, A.; MARTIN, B. D. **Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater.** Current opinion in Biotechnology, 23, p. 890-896, 2012.

SCHINDLER, D.W. **A personal history of the Experimental Lakes Project.**

Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 66, p. 1837, 2009.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química.** Synergia, p.

320-342, 2010.

SCHOLZ, R.; WELLMER, F.-W. **Approaching a dynamic view on the availability**

of mineral resources: What we may learn from the case of phosphorus? Global

Environmental Change, 23, p. 11–27, 2013.

SEVIOUR, R. J.; MINO, T.; ONUKI, M. **The microbiology of biological**

phosphorus removal in activated sludge systems. FEMS Microbiology Reviews

27, p. 99-127, 2003.

SILVARAJ. R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. **Orange peel as an adsorbent**

in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. Waste

Management, 21, p. 105-110, 2001.

SANTOS, N. M. **Remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo de efluente de**

abatedouro de bovinos, utilizando carvão ativado. Graduação (Trabalho de

Conclusão de Curso), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SHU, L.; SCHNEIDER, P.; JEGATHEESAN, V.; JOHNSON, J. **An economic**

evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant.

Bioresource Technology, 97, p. 2211-2216, 2006.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de**

esgotos. Universidade Federal de Minas Gerais, p. 60- 93, 2005.

STUMM, W. **Chemistry of the solid – water interface: processes at the mineral-**

water and particle-water interface in natural systems. Wiley Interscience

Publication, p. 197-230, 1992.

SUTTON, M. A.; BLEEKER, A.; HOWARD, C.M.; BEKUNDA, M.; GRIZZETTI, B.; VRIES, W. **Our nutrient world. The challenge to produce more food and energy with less pollution.** 2013.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Emerging issues in our global environment.** 2011.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries.** 2017.

TAKEDA, I.; SOMURA, H.; MORI, Y. **Recovery of phosphorus from natural water bodies using iron-oxidizing bacteria and woody biomass.** *Ecol. Eng*, 36, p. 1064, 2010.

WALAN, P. **Modeling of peak phosphorus a study of bottlenecks and implications.** Doutorado (Tese), Universidade de Uppsala, Suécia, 2013.

WEIGAND, H. **RecoPhos: full-scale fertilizer production from sewage sludge ash.** *Waste Management*, 33, pp. 540-544, 2013.

WESTHEIMER, F. H. **Why nature chose phosphates.** *Science*, 235, p. 1173, 1987.

YUAN, Z.; PRATT, S; BATSTONE, D. J. **Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes.** *Current Opinion in Biotechnology*, 23, p. 878-883, 2012.