



**MARINHA DO BRASIL INSTITUTO DE ESTUDOS DO MAR ALMIRANTE
PAULO MOREIRA UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE PROGRAMA
ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA MARINHA**

AMANDA ARMSTRONG BARRETO GONÇALVES

ARRAIAL DO CABO

2022



**MARINHA DO BRASIL INSTITUTO DE ESTUDOS DO MAR ALMIRANTE
PAULO MOREIRA UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE PROGRAMA
ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA MARINHA**

AMANDA ARMSTRONG BARRETO GONÇALVES

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CORAL -SOL (*Tubastraea
spp*) E SEU EFEITO NA REMOÇÃO DE FÓSFORO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo
Moreira e à Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Biotecnologia Marinha.

Orientador: Dr. Ricardo Coutinho
Coorientador: Dr. Márcio Martins Lobão

ARRAIAL DO CABO

2022

AMANDA ARMSTRONG BARRETO GONÇALVES

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CORAL -SOL (*Tubastraea spp*) E SEU EFEITO NA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Dissertação apresentada ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira e à Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia Marinha.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Ricardo Coutinho

Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
Presidente da banca

Dra. Maria Helena Campos Baeta Neves

Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
Membro interno

Dra. Luciana Vicente Resende de Messano

Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
Membro externo

Dra. Carla Carvalho da Veiga

Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
Membro interno

Arraial do Cabo, 16 de Março de 2022

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ciclo do Fósforo Fonte: Cesar, 2010	12
Figura 2 Processo de adsorção Fonte: (WANG, 2018)	19
Figura 3 Tipos de adsorção onde W representa concentração de adsorvente adsorvida por massa de adsorbato e C, concentração de equilíbrio (MCCABE, HARRIOT e SMITH., 2005).....	20
Figura 4 Classificação de Isotermas segundo Brunauer.....	22
Figura 5 Classificação Isotermas segundo Giles	23
Figura 6 Ilustração de jazida de exploração de alga calcárea, Fonte: Estadão – Mar sem Fim.....	26
Figura 7 Espectro por Infra vermelho Coral-Sol. Fonte: Vianna (2015).....	30
Figura 8 Espectro Raio-x Aplicabilidade do coral-sol. Fonte: Vianna (2015).....	31
Figura 9 Etapas do procedimento experimental utilizado. Fonte: a autora	34
Figura 10 Amostra Esqueleto de Coral-Sol armazenado no Departamento de Biotecnologia Marinha do IEAPM.....	34
Figura 11 Esqueleto Coral-Sol após primeira lavagem	35
Figura 12 Secagem a temperatura ambiente.....	36
Figura 13 Impurezas removidas manualmente das amostras de coral-sol durante o processo de limpeza.....	36
Figura 14 - Moagem manual	37
Figura 15 Peneiras Classificadoras Proo Teste.....	37
Figura 16 Quarteador- homogeneizando e separando amostras de coral-sol	38
Figura 17 Amostras preparadas com 50g de coral-sol (0,5mm de diâmetro).....	39
Figura 18 Espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV-Vis.....	41
Figura 19 Jartest preparado para iniciar os ensaios	42
Figura 20 Jarteste em agitação com amostras de coral-sol granulado.....	42
Figura 21 Centrífuga utilizada na centrifugação dos sobrenadantes das soluções tratadas	43
Figura 22 Representação do erro padrão. Fonte: Minitab	47
Figura 23 Fonte: a autora.....	49
Figura 24 Fonte a autora.....	50
Figura 25 Isoterma de Langmuir linearizada com coral-sol.Fonte: a autora.....	51
Figura 26 Isotermas de Langmuir Coral-sol. Fonte: a autora.....	52
Figura 27 Isotermas de Langmuir ajustadas Fonte: a autora	53
Figura 28 Isotermas de Langmuir linearizadas ajustadas. Fonte: a autora.....	53
Figura 29 Isoterma de Freundlich com coral-sol. Fonte: a autora.....	54
Figura 30 Isotermas de Adsorção utilizando coral-sol. a) Fonte: presente trabalho b) Fonte: Vianna. (2015).....	56
Figura 31 Equilíbrio da Adsorção x tempo de agitação	58
Figura 32 Fluxograma sugerido do processo de produção de granulado de coral-sol ...	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação do Esgoto	10
Tabela 2 Amostras do Aterro de Gramacho	10
Tabela 3 Limites de P para água doce Classe 1 e 2	13
Tabela 4 Limites de P para água doce Classe 3 e 4	14
Tabela 5 Limites de P para água salina Classe 1	14
Tabela 6 Limites de P para água salina Classe 2	14
Tabela 7 Limites de P para água salobra Classe 1	14
Tabela 8 Limites de P para água salobra Classe 2	14
Tabela 9 Fonte: Tipos de membranas. Adaptado de Lage (1998)	17
Tabela 10 Dados de concentração de equilíbrio	48
Tabela 11 Dados do erro quadrático médio	49
Tabela 12 Resultados para análise de Langmuir linearizada	50
Tabela 13 Parâmetros de Langmuir - margem de erro	52
Tabela 14 Parâmetros de Langmuir ajustados	53
Tabela 15 Parâmetros de Freundlich. Fonte: a autora	54
Tabela 16 Parâmetros de Langmuir -Comparativo	55
Tabela 17 Parâmetros de Processo com Coral-Sol - Comparativo	55
Tabela 18 Parâmetros de Langmuir comparativo alga calcária	56
Tabela 19 Parâmetros de Processo comparativo - alga calcária	56
Tabela 20 Capacidade adsorptiva materiais alternativos. Fonte: a autora	57
Tabela 21 Tempo de adsorção	58
Tabela 22 Estimativa Inicial de Investimento. Fonte: a autora	61
Tabela 23 Estimativa Inicial de Custo. Fonte: a autora	62
Tabela 24 Resumo da estimativa de viabilidade financeira. Fonte: a autora	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	O FÓSFORO.....	12
2.1.1	Regulamentação.....	13
2.1.2	Tratamentos para remoção de Fósforo (P)	14
2.2	FUNDAMENTOS DO PROCESSO ADSORTIVO	18
2.2.2	Classificação das Isotermas	22
2.3	ADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO.....	24
2.4	O CORAL-SOL - <i>Tubastraea spp</i>	26
2.4.1	Bioinvasão	27
2.4.2	O coral-sol bioinvasor	28
2.4.3	Características físico-químicas do coral-sol	29
2.4.4	Aplicação do esqueleto de coral-sol como material adsorvente.....	31
3	OBJETIVOS	33
3.1	Objetivo Geral.....	33
3.2	Objetivos Específico	33
4	HIPÓTESES	33
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
5.1	Coleta do Coral-sol (<i>Tubastraea spp</i>).....	34
5.2	Preparação do coral-sol (<i>Tubastraea spp</i>)	34
5.3	Preparação das soluções de fósforo	39
5.4	Análise de fósforo.....	39
5.5	Ensaio de adsorção.....	41
5.6	Validação dos parâmetros adsortivos	43
5.6.1	Validação dos resultados utilizando o método de Langmuir.....	44
5.6.2	Validação dos resultados utilizando método de Freundlich	46
5.6.3	Parâmetros estatísticos utilizados para as validações	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
6.1	Tratamento de dados	49
6.2	Resultados dos parâmetros de adsorção segundo modelo de Langmuir.....	50
6.3	Resultados dos parâmetros de adsorção pelo modelo de Freundlich.....	54
6.4	Comparação dos parâmetros adsortivos do coral-sol com outros estudos.....	55
6.4.1	Comparação entre estudos utilizando esqueleto de coral-sol	55
6.4.2	Comparação entre estudos utilizando alga calcárea	56
6.4.3	Comparação entre outros materiais adsorventes alternativos.....	57
6.4.4	Tempo de agitação.....	57

6.5	Viabilidade econômica para produção em larga escala	58
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
7.1	Continuação dos ensaios	65
7.2	Realizar ensaios utilizando efluentes reais	65
7.3	Estudar a capacidade de redução de outros parâmetros de efluentes.....	65
7.4	Otimização do processo	65
7.5	Análises morfológicas.....	65
8	CONCLUSÕES	66
9	BIBLIOGRAFIA	68

RESUMO

No Brasil devido a histórica falta de investimentos em saneamento básico, a maior parte do esgoto sanitário/industrial ainda não é adequadamente tratado. Quando o tratamento é realizado ele ocorre na sua maioria, por meio de processos biológicos. Tais processos envolvem tanto etapas de reações aeróbias quanto anaeróbias. O aporte de cargas de nutrientes elevadas, como o Fósforo - proveniente do chorume - nas estações biológicas de tratamento de esgoto interfere na eficiência de tratamento inibindo a flora microbiana fundamental no processo biológico. Essa baixa eficiência no tratamento pode levar ao descarte de efluentes contendo elevadas cargas de fósforo que, ao atingirem os mananciais, irão ocasionar a eutrofização desses ambientes. Muitas tecnologias empregadas no tratamento de efluentes urbanos contribuem para a remoção de fósforo. Dentre os diferentes métodos de tratamento possíveis, a adsorção é muito utilizada devido a sua alta eficiência de recuperação, implantação simples e econômica, além de fácil operação. Além dos materiais comumente utilizados, outros materiais tem sido estudados para remoção de fósforo, tais como apatitas, bauxita, calcário, areia, conchas, lodo de Estação de Tratamento de Água, conchas de mexilhão, vôngole, etc. O presente estudo avaliou a capacidade adsorptiva do esqueleto calcário do coral-sol (*Tubastraea spp*) para remoção de fósforo (P) com a finalidade de implementar uma aplicação em escala industrial para o material. Amostras contendo diferentes concentrações de P, variando de 1mg/L a 1000mg/L, foram processadas com o esqueleto tratado e moído a 0,5mm de diâmetro de coral-sol. O processo adsorptivo ocorreu com até 72% de eficiência, sendo removidos até 10,48mg de P por cada grama de coral. O processo foi bem representado pelo modelo de Langmuir. A partir desse modelo, observou-se um valor de coeficiente de equilíbrio (R_L) positivo e menor que 1, indicando um processo adsorptivo favorável. O modelo forneceu ainda, o valor de capacidade máxima de remoção de P (S_m) de 22,41mg de P por grama de coral. Ao comparar este parâmetro adsorptivo com o de outros materiais alternativos, é possível concluir que o coral-sol apresenta potencial como solução biotecnológica tanto para o tratamento de efluentes de esgoto sanitário/industrial quanto como um possível uso para o beneficiamento de resíduos que venham a ser gerados a partir do descomissionamento de plataformas de petróleo, fornecendo uma alternativa viável de utilização industrial dos resíduos de coral-sol que venham a ser extraídos de tais estruturas. Uma estimativa inicial de viabilidade financeira foi realizada apontando ainda um potencial comercial significativo para o desenvolvimento final do produto em questão.

Palavras-chave: tratamento de efluentes, lixiviado de aterro, fósforo, eutrofização, adsorção, coral-sol, biotecnologia

ABSTRACT

In Brazil, due to the historical lack of investments in basic sanitation, most of the sanitary/industrial sewage is still not adequately treated. When treatment is performed, it mostly occurs through biological processes, which involve both aerobic and anaerobic reaction. The input of high nutrient loads, such as Phosphorus - from leachate - in biological sewage treatment stations interferes with treatment efficiency by inhibiting the microbial flora that is fundamental in the biological process. This low efficiency in the treatment can lead to the disposal of effluents containing high loads of phosphorus that, when reaching the springs, will cause the eutrophication of these environments. Many technologies used in the treatment of urban effluents contribute to the removal of phosphorus. Among the different possible treatment methods, adsorption is widely used due to its high recovery efficiency, simple and economical implementation, and easy operation. In addition to the commonly used materials, other materials have been studied for phosphorus removal, such as apatite, bauxite, limestone, sand, shells, water treatment plant sludge, mussel shells, clams, etc. The present study evaluated the adsorptive capacity of the limestone skeleton of the sun coral (*Tubastraea* spp) to remove phosphorus (P) in order to implement an industrial scale application for the material. Samples containing different concentrations of P, ranging from 1mg/L to 1000mg/L, were processed with the treated skeleton and ground to 0.5mm in diameter of sun coral. The adsorptive process occurred with up to 72% efficiency, with up to 10.48mg of P removed per gram of coral. The process was well represented by the Langmuir model. From this model, an equilibrium coefficient value (R_l) was positive and less than 1, indicating a favorable adsorptive process. The model also provided the maximum P removal capacity value (S_m) of 22.41mg of P per gram of coral. When comparing this adsorptive parameter with that of other alternative materials, it is possible to conclude that sun coral has potential as a biotechnological solution both for the treatment of sanitary/industrial sewage effluents and as a possible use for the processing of waste that may be generated from the decommissioning of oil platforms, providing a viable alternative for the industrial use of sun coral residues that may be extracted from such structures. An initial estimate of financial viability was carried out, still pointing to a significant commercial potential for the final development of the product in question.

Key words: effluents, landfill leachate, phosphor, eutrophication, sun coral, biotechnology

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o setor de saneamento básico ainda requer fortes investimentos. Quando se trata de esgotamento sanitário, 43% da população possui esgoto coletado e tratado e 12% utilizam-se de fossa séptica (solução individual), ou seja, 55% da população possui acesso a tratamento considerado adequado; 18% têm seu esgoto coletado e não tratado, o que pode ser considerado como um atendimento precário; e 27% não possuem coleta nem tratamento, isto é, sem atendimento por serviço de coleta sanitário (TRATA BRASIL, 2017).

O esgoto sanitário apresenta uma composição química complexa em função de diversas variáveis, desde o clima até os hábitos culturais. O esgoto sanitário é classificado em forte, médio e fraco, conforme as seguintes características (METCALF e EDDY, 1991):

Tabela 1 Classificação do Esgoto

Classificação Esgoto			
(mg/L)	Forte	médio	fraco
DBO	400	220	110
DQO	1000	500	250
Fósforo Total	15	8	4

O teor de fósforo total em conteúdo de fossa-séptica é normalmente de médio a forte, superando os valores de 8 mg/L (BACKES, 2006). No entanto, não existem muitos estudos relacionados ao impacto no tratamento de esgoto relacionado a entrada do conteúdo de fossas sépticas nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs).

Outro desafio em termos de tratamento de efluentes é o tratamento do produto lixiviado de aterro sanitário, conhecido como chorume.

O chorume é um resíduo líquido de elevada carga orgânica e forte coloração, produzido pela decomposição química e microbiológica dos resíduos sólidos depositados em um aterro. A sua composição química apresenta grande complexidade proveniente de uma massa heterogênea de materiais biodegradáveis, não biodegradáveis, produtos perigosos, solúveis e insolúveis em água, enquanto o esgoto sanitário é composto majoritariamente por carga orgânica biodegradável (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002). Dentro desta complexidade o alto teor de fósforo total em sua composição química ganha destaque (TAVARES, 2011), como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 Amostras do Aterro de Gramacho

Amostras do Aterro de Gramacho (mg/L)			
Parâmetro	Chorume 1	Chorume 2	Borra
DQO	2350	2300	14100
Cloretos	6040	6251	38660
Amônia	1221	1619	12
Nitrítor	0,31	0,37	1
Nitrato	1	70	0,2
NTK	-	2296	140

Nitrogênio Orgânico	-	676	127
Fósforo	94,48	152	173
Ortofosfato	113	153	127
Fósforo Total	207,48	305	300

O chorume coletado nos tanques de captação dos aterros sanitários é recirculado e/ou transportado para Estações de Tratamento de Esgoto (TAVARES, 2011).

O processo de tratamento do esgoto sanitário nas ETEs costuma ser realizado por processos biológicos em sua grande maioria, composto por processos aeróbios e anaeróbios (CONAMA, 2005). A entrada de elevadas cargas de nutrientes observadas, proveniente do chorume, como demonstrado na Tabela 2, nas estações biológicas de tratamento de esgoto podem interferir na eficiência de tratamento, inibindo a flora microbiana fundamental no processo biológico (FERREIRA, 2001).

Por este motivo, para que o chorume de aterros seja tratado em uma ETE é fundamental que o mesmo passe por um pré-tratamento antes de se juntar ao esgoto bruto para que o esgoto tratado atinja os limites estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA (JUNIOR e MARINHEIRO, 2018), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes de acordo com cada corpo de água receptor, revogada pela CONAMA nº 430/11.

Algumas formas de pré-tratamento de chorume vêm sendo estudadas e implementadas e atuam na remoção de fósforo do efluente, tais como: lixiviados de transferência: reciclagem, lagoas e tratamento combinado com esgoto doméstico; processos biológicos: biodegradação: processos aeróbios e anaeróbios; processos físico-químicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação; filtração por membrana: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (MACRUZ, 2015).

Dentre os métodos citados, a adsorção é muito utilizada devido a sua alta eficiência de recuperação, implantação simples e econômica, além de fácil (CHEN, 2007). A adsorção se trata de um fenômeno de superfície, onde um material, o adsorbato, é transferido da fase fluida para uma fase sólida, sendo adsorvido na interface de uma superfície, que é chamada de adsorvente. Este processo envolve duas forças: forças físicas e forças químicas (BERRY, RICE e ROSS, 1980).

Para avaliar a capacidade de um material em adsorver um elemento busca-se alcançar o equilíbrio de adsorção. Quando um adsorvente é colocado em contato com um soluto adsorvível em meio líquido, a uma temperatura constante, a adsorção ocorrerá até atingir um equilíbrio, ou seja, até que a concentração do soluto na fase líquida se mantenha constante, significando que o adsorvente foi saturado (MCQUARRIE, SIMON e CHOI, 1997).

No presente trabalho foi avaliada a capacidade adsortiva do fósforo pelo esqueleto calcário do coral-sol (*Tubastrea spp*), e a possibilidade da aplicação comercial deste material no tratamento de efluentes urbanos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é apresentada a fundamentação teórica relacionada com o tema abordado, com a finalidade de embasar e contextualizar o desenvolvimento do presente estudo.

2.1 O FÓSFORO

O fósforo é um elemento químico essencial a vida na Terra. É encontrado em muitos ambientes geológicos diferentes, como em rochas e solos (CALOW e PETTS, 1992). Algas e outros vegetais consomem fosfatos inorgânicos presentes na terra, e são consumidos por herbívoros, introduzindo o nutriente na cadeia alimentar. Quando os organismos morrem devolvem o nutriente aos solos, incorporando fosfatos aos sedimentos, de forma a se encontrar novamente nas rochas e depósitos minerais, restaurando o ciclo (CESAR, 2010). O ciclo do fósforo é esquematizado na Figura 1.



Figura 1 Ciclo do Fósforo Fonte: Cesar, 2010

A ação antropogênica também é contemplada no ciclo do fósforo. O fósforo é distribuído no meio ambiente, através da emissão de efluentes industriais e domésticos. O fósforo originário dos detergentes, por exemplo, pode representar até 50% da concentração de fósforo total no esgoto doméstico (MOTA e SPERLING, 2009).

Outra contribuição antropogênica do fósforo no ambiente se dá nos rios através do lançamento de chorume de lixões e aterros sem tratamento adequado. Quando chegam aos rios, a alta carga de fósforo logo é consumida por algas, gerando uma proliferação muito rápida delas. As algas, assim, consomem oxigênio dissolvido no rio deixando um ambiente escasso de oxigênio, ocasionando a morte de peixe e outros pequenos animais aquáticos. Este processo é chamado de eutrofização (TAVARES, 2011).

Atualmente, a eutrofização é reconhecida como um dos problemas mais críticos concernentes à qualidade de água. Segundo Smith et al. (1999) potenciais efeitos da eutrofização são:

- Aumento da biomassa do fitoplâncton;

- Crescimento de espécies de algas potencialmente tóxicas ou não comestíveis;
- Crescimento da biomassa de algas bentônicas e epifíticas;
- Crescimento excessivo de macrófitas aquáticas;
- Aumento da frequência de mortandade de peixes;
- Diminuição da biomassa de peixes e moluscos cultiváveis;
- Redução da diversidade de espécies; Redução da transparência da água;
- Depleção de oxigênio dissolvido e
- Redução do valor estético do corpo de água.

A fim de mensurar níveis de eutrofização, estabeleceu-se o Índice de Estado Trófico (IET). Esse índice estabelece níveis de trofia em relação à concentração de fósforo total e de clorofila, possibilitando a classificação das águas em classes tróficas. Segundo Lamparelli (2004), dentre as variáveis estabelecidas para cálculo do (IET) o fósforo total é a mais importante, pois este nutriente é, na maioria das vezes, o fator limitante para a produção primária.

Cunha et. al. (2013) realizou uma análise das não conformidades entre os resultados do monitoramento de rios e reservatórios do estado de São Paulo com a Resolução CONAMA 357/2005, em seus aspectos espaciais e temporais (entre os anos de 2005 e 2009) e concluiu que as variáveis fósforo total (FT) e oxigênio dissolvido (OD) foram as que apresentaram situação mais preocupante em relação aos resultados não conformes às normas.

2.1.1 Regulamentação

A Resolução CONAMA 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, e dá outras providências. Em 2011, ela foi alterada pela Resolução nº 430.

As Tabelas 3 a 8, abaixo, exemplificam a rigorosidade da Regulamentação em relação aos limites de teor de fósforo para lançamento em corpos receptores de águas. Os limites estabelecidos nestas tabelas, serão utilizados como referência no presente estudo.

Tabela 3 Limites de P para água doce Classe 1 e 2

Água doce: CLASSE 1 e 2	Limite
Fósforo total (ambiente lêntico)	0,020 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico)	0,025 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,1 mg/L P

Tabela 4 Limites de P para água doce Classe 3 e 4.

Água doce CLASSE III	Limite
Fósforo total (ambiente lântico)	0,050 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico)	0,075 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,15 mg/L P

Tabela 5 Limites de P para água salina Classe 1

Água Salina CLASSE 1	Limite
Fósforo total	0,062 mg/L P

Tabela 6 Limites de P para água salina Classe 2

Água Salina CLASSE 2	Limite
Fósforo total	0,093 mg/L P

Tabela 7 Limites de P para água salobra Classe 1

Água Salobra CLASSE 1	Limite
Fósforo total	0,124 mg/L P

Tabela 8 Limites de P para água salobra Classe 2.

Água Salobra CLASSE 2	Limite
Fósforo total	0,186 mg/L P

2.1.2 Tratamentos para remoção de Fósforo (P)

Existem muitas tecnologias empregadas no tratamento de efluentes urbanos que contribuem para a remoção de fósforo, alguns destes processos são classificados conforme abaixo (TCHOBANOGLIOUS, 2003):

Processos biológicos:

- Lodos ativados
- Reator Batelada Sequencial-RBS
- Aeração prolongada
- Filtros percoladores

- Lagoas anaeróbias
- Nitrificação/ desnitrificação

Processos químicos:

- Neutralização
- Oxidação
- Oxidação por ar úmido
- Arraste por ar (*string*)

Processos físicos:

- Separação por vapor
- Sedimentação/flotação
- Troca iônica
- Evapotranspiração

Processos físico-químicos:

- Filtração
- Ultrafiltração
- Osmose reversa
- Adsorção

A seguir abordaremos de maneira ampla sobre as mais utilizadas em larga escala e ressaltaremos seus aspectos positivos e negativos.

2.1.2.1 Biológico

Quando se trata de Esgoto Sanitário as ETEs terciárias já são projetadas para atender a remoção de P exigida pelos órgãos ambientais, sem necessidade de uso de reagentes ou alterações processuais. No entanto, uma ETE biológica (ou terciária) deve receber apenas o efluente bruto para o qual foi projetada para não alterar o meio de cultivo (TCHOBANOGLIOUS, 2003).

No caso de chorume de aterro sanitário, onde as concentrações de P são consideravelmente mais elevadas, o tratamento biológico já depende de maior atenção. Se o chorume for destinado a uma Estação de Tratamento de Esgoto, recomenda-se que seja realizado um pré-tratamento no mesmo, para reduzir o teor de Nutrientes eutrofizantes no mesmo ou que sejam realizados proposto o uso de processos integrados ao processo biológico.

Morais et. al (2006), em seu trabalho, recomendam o tratamento por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. Segundo a autora, em função dos antecedentes apresentados, é possível concluir que o tratamento fotoquímico proposto

(UV/TiO₂) induz importantes modificações na matriz de chorume, permitindo um significativo aumento da sua biodegradabilidade.

A entrada de elevadas cargas de nutrientes, proveniente do chorume, nas estações biológicas de tratamento de esgoto podem interferir na eficiência de tratamento inibindo a flora microbiana fundamental no processo biológico (FERREIRA, 2001).

Confirmando esta hipótese, testes de tratabilidade biológica realizados por Bila (2000), com amostra de chorume pré-tratado pelo processo de coagulação/floculação, observou-se que o lodo ativado foi perdendo sua atividade com o aumento da concentração de chorume na alimentação do reator.

2.1.2.2 Precipitação/Coagulação/Flotação

A coagulação é um processo muito utilizado por promover a clarificação de efluentes industriais contendo partículas coloidais e sólidos em suspensão. Este processo consiste na adição de agentes químicos para neutralizar as cargas elétricas das partículas, ocorrendo ligações químicas e absorção das cargas superficiais presentes, havendo necessidade de aplicação de elevada energia à mistura (SILVA, 2002).

O coagulante mais popularmente utilizado nos dias atuais para o tratamento de águas residuárias é o sulfato de alumínio. Segundo Dezotti (2008) para favorecer a coagulação são usados íons de alta valência, pois quanto maior a valência do íon maior será a sua capacidade de coagulação. O valor do pH é outro parâmetro que exerce um papel muito importante na coagulação. O sulfato de alumínio, encontrado sob a forma química.

Ainda, para auxiliar no tratamento de coagulação/floculação está sendo de largo emprego o uso de auxiliares de coagulação, polieletrólitos, que são substâncias poliméricas com alto peso molecular, solúveis em água, contendo cargas carga elétrica em sua estrutura. Ele age reduzindo a carga efetiva das partículas coloidais (ECKENFELDER, 1980).

Em suma, apesar de poder ser altamente eficiente, a coagulação é um processo que demanda adição de agentes coagulantes, agentes corretores de pH e muitas vezes auxiliares de coagulação, gerando assim um custo alto de produto químico. Além disso, pela variabilidade da composição química do chorume, a dosagem destes produtos químicos deve ser regularmente atualizada, dificultando a operação e a automação do processo.

Ainda, o uso de coagulantes, como o sulfato de alumínio, por exemplo, gera um lodo tóxico demandando maior cuidado com seu descarte (LITO, ANICETO e SILVA, 2012).

2.1.2.3 Membranas

Nos últimos 40 anos, os processos com membranas têm atingido patamares de crescimento devido à fatores, como o baixo consumo energético, a flexibilidade operacional pelo fato do sistema ser mais compacto e principalmente pela obtenção de produtos finais de melhor qualidade.

As membranas apresentam características distintas para cada tipo de processo. Para microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração o principal fator na separação é a dimensão dos permeantes, com o uso tradicional de membranas porosas. A Dentre os métodos citados, a adsorção é muito utilizada devido a sua alta eficiência de recuperação, implantação simples e econômica, além de fácil operação (Chen et al., 2012). Além disso, tem sido utilizado na remoção de fósforo de águas de rios e lagoas, devido a sua alta eficiência mesmo para concentrações baixas (VOHLA ET AL., 2011). apresenta um resumo dos materiais retidos no processo de filtração por membranas (LAGE, 1998).

Tabela 9 Fonte: Tipos de membranas. Adaptado de Lage (1998)

Membrana	Porosidade	Material retido Microfiltração
Microfiltração	0,1 - 0,2 μm	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas
Ultrafiltração	1.000 - 100.000Da	Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus
Nanofiltração	200 - 1.000Da	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana.
Osmose reversa	< 200 Da	Íons, praticamente toda a matéria orgânica

O permeado resultante do processo de osmose reversa contém níveis muito baixos de contaminantes orgânicos e inorgânicos, portanto, pode contribuir muito para resolver o problema da poluição das águas. É, portanto, um processo bem definido e de alta eficiência de remoção, gera poucos rejeitos sólidos. No entanto, operacionalmente delicado (PETERS, 1998).

Para se obter maior eficiência no processo com osmose reversa para chorumes e minimização de problemas operacionais, os mesmos devem ser devidamente pré-tratados. Frequentemente, o tratamento biológico tem se mostrado ineficiente como pré-tratamento para a osmose reversa, mas a coagulação/floculação ou precipitação química tem tido êxito. A adequação da coagulação/floculação como pré-tratamento deve-se a remoção de partículas coloidais, que são as principais impurezas do chorume retidas na osmose reversa

Exige alto grau de manutenção e cuidados, com incrustação de nas membranas, além de pré tratamento eficiente. Recomenda-se para baixas volumes a serem tratados e alto grau de exigência no tratamento (LITO ET AL., 2012).

2.1.2.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície em que ocorre a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Esta massa permanece ligada a fase sólida por forças físicas ou químicas. As características do material adsorventes são determinantes no processo adsorativo, como carga superficial, área superficial e porosidade (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2011).

Dentre os métodos citados, a adsorção é muito utilizada devido a sua alta eficiência de recuperação, implantação simples e econômica, além de fácil operação (CHEN, 2007). Além disso, tem sido utilizado na remoção de fósforo de águas de rios e lagoas, devido a sua alta eficiência mesmo para concentrações baixas de fósforo (VOHLA ET AL., 2011).

A adsorção abrange grande variedade de poluentes-alvo, simples operação, fácil adequação para diferentes concentrações do efluente bruto. No entanto, um desafio operacional do processo de adsorção é a troca dos adsorventes e a regeneração dos mesmos (BHATNAGAR ET AL., 2011).

A competição entre íons no processo de adsorção com efluentes complexos deve ser levada em conta na hora de definir o material adsorvente com propriedade adequada à finalidade do tratamento (KUMAR, 2013). Os materiais mais usados como adsorventes são: zeólitas, sílica gel, carvão ativado, adsorventes naturais.

Dentre os métodos citados, a adsorção é muito utilizada devido a sua alta eficiência de recuperação, implantação simples e econômica, além de fácil operação (Chen et al., 2012). Além disso, tem sido utilizado na remoção de fósforo de águas de rios e lagoas, devido a sua alta eficiência mesmo para concentrações baixas (VOHLA ET AL., 2011).

2.2 FUNDAMENTOS DO PROCESSO ADSORTIVO

A adsorção é um fenômeno de superfície em que ocorre a transferência de massa da fase líquida ou gasosa para a fase sólida. Esta massa permanece ligada a fase sólida por forças físicas ou químicas (MCQUARRIE, SIMON e CHOI, 1997).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas (DROGUETT, 1983). Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio de uma adsorção física é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa do material adsorvente (PERRY e CHILTON, 1972).

Na adsorção química, por outro lado, os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os seus orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química (ATKINS e PAULA, 2006).

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas (*multi-layer adsorption*) como demonstra a Figura 2, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (*mono-layer adsorption*) (BERRY, RICE e ROSS, 1980).

O processo de adsorção ocorre em quatro etapas (*steps*) (WANG, 2016), como demonstrado na Figura 2. Na primeira ocorre o transporte de massa dos reagentes até a interface, depois a difusão reticular, em seguida ocorre a difusão através de poros, e, por fim a adsorção se estabelece.



Figura 2 Processo de adsorção Fonte: (WANG, 2018)

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

- Estrutura molecular adsorvente;
- Área superficial específica do adsorvente, distribuição e tamanho dos poros;
- Natureza dos grupos estruturais presentes na superfície do adsorvente;
- Estrutura molecular e carga do adsorbato;
- Características da fase aquosa

O adsorbato é o material que adsorvido na interface de uma superfície sólida, que é chamado de adsorvente (VASQUES, 2008).

Para ser possível avaliar a capacidade de um material em adsorver um elemento busca-se alcançar o equilíbrio de adsorção (SCHNEIDER, 2008). Quando um adsorvente é colocado em contato com um soluto adsorvível em meio líquido, a uma temperatura constante, a adsorção ocorrerá até atingir um equilíbrio, ou seja, até que a concentração do soluto na fase líquida se mantenha constante, significando que o adsorvente foi saturado (NASCIMENTO, 2014).

Após atingir o equilíbrio, admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na fase líquida encontra-se retida na superfície da fase sólida (WANG, 2016). Os dados experimentais obtidos são então utilizados na construção de isotermas, equações que descrevem o processo de adsorção (WITEK-KROWIAK ET AL., 2011).

2.2.1.1 Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente (S), em função da concentração de equilíbrio do soluto (C_{eq}), como demonstra a equação abaixo (VEGLIÒ ET AL., 2003):

$$S = (C_o - C_{eq}) * \frac{V}{m}$$

S capacidade de adsorção

C_o concentração inicial do soluto na solução

C_{eq} concentração final de equilíbrio após processo de adsorção

V volume da solução (1L)

m massa de adsorvente utilizada

O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, através de parâmetros de ajustes obtidos de modelos matemáticos que os representam (PERRY e CHILTON, 1972).

Alguns comportamentos de isotermas estão representadas na Figura 3:

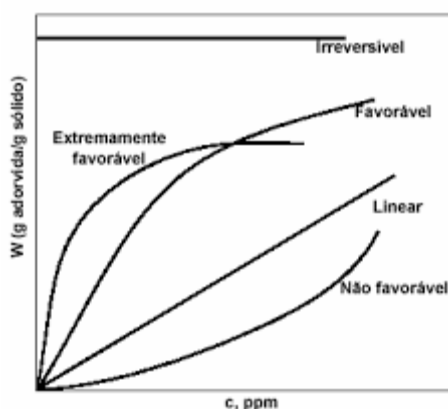


Figura 3 Tipos de adsorção onde W representa concentração de adsorvente adsorvida por massa de adsorbato e C, concentração de equilíbrio (MCCABE, HARRIOT e SMITH., 2005)

A concavidade da isoterma determina se o processo é favorável, desfavorável ou irreversível (MCCABE, HARRIOT e SMITH., 2005).

Diversos modelos matemáticos podem ser utilizados para descrever o comportamento das isotermas de adsorção, porém as mais utilizadas são as equações de Langmuir e de Freundlich (NASCIMENTO, 2014).

2.2.1.2 Método de Langmuir

O método de Langmuir é utilizado para análise de dados experimentais de processos adsorptivos e se aplica a adsorventes contendo superfícies completamente homogêneas e

que não existem interações químicas entre moléculas adsorvidas na superfície (PERRY e CHILTON, 1972).

Este modelo é baseado na hipótese de que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos (BERRY, RICE e ROSS, 1980). A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido. O modelo assume energias uniformes de sorção na superfície e que não há transmigração do adsorbato no plano da superfície (PERRY & CHILTON, 1972).

Para um único soluto, a equação de Langmuir é representada pela função abaixo:

$$S = \frac{Sm * Kl * Ceq}{1 + Ceq}$$

Onde:

S capacidade de adsorção em massa adsorvida por massa de adsorbato

Sm concentração máxima de adsorbato adsorvido no equilíbrio

Kl constante de Langmuir associada ao ponto de equilíbrio de adsorção

Ceq concentração final de equilíbrio após processo de adsorção

Quando o processo atinge o equilíbrio, ou seja, o aumento de valores de concentração de equilíbrio (eixo x) cresce o valor da razão entre concentração de adsorbato adsorvido permanece constante, chega-se ao equilíbrio do processo de adsorção. Significa que o adsorvente chegou ao ponto de saturação dos sítios ativos e atingiu o valor máximo de capacidade de adsorção (*Sm*).

A forma linearizada da equação de Langmuir pode fornecer valores estimados de capacidade máxima de adsorção do adsorvente *Sm* e da constante de adsorção *kl*:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{Kl * Sm * Ceq} + \frac{1}{Sm}$$

2.2.1.3 Método de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas (BERRY, RICE & ROSS, 1980).

Este modelo não prevê a saturação dos sítios e considera a superfície do adsorvente heterogênea. Por isto, utiliza um modelo matemático de distribuição potencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (Figura 2). Indicando assim, que a adsorção das espécies em solução aumenta com o aumento de sua concentração, em sistemas diluídos (TAVARES, 2003).

A função que descreve o modelo de multicamadas de Freundlich é a função potencial:

$$S = Kf * Ceq^{\frac{1}{nf}}$$

Onde,

S capacidade de adsorção em massa adsorvida por massa de adsorbato

Kf constante de Freundlich

nf parâmetro de ajuste relacionada a intensidade da adsorção

A constante de Freundlich (Kf) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (BERRY, RICE & ROSS, 1980).

2.2.2 Classificação das Isotermas

Em 1938 Brunauer determinou cinco tipos de isotermas existentes, sendo o sexto tipo proposto mais tarde (PERRY e CHILTON, 1972).

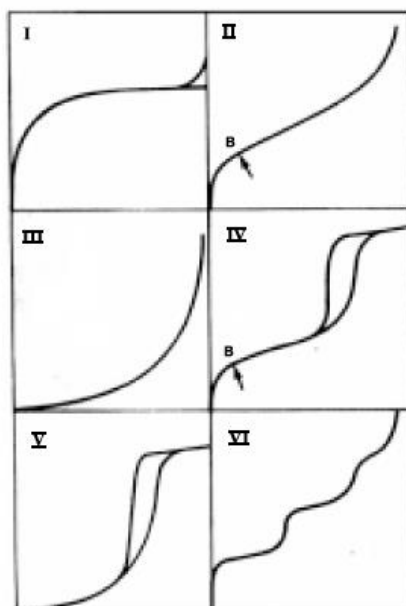


Figura 4 Classificação de Isotermas segundo Brunauer

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção (BERRY, RICE e ROSS, 1980).

De acordo com as curvas conhecidas. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com μ porosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (PERRY & CHILTON, 1972).

Em 1960 Giles adaptou o modelo de classificação de Brunauer classificando primeiramente as isotermas de acordo com a inclinação da primeira parte da curva e subdivididas em 4 subgrupos de acordo com o comportamento da curva após um ponto de inflexão (ATKINS e PAULA, 2006).

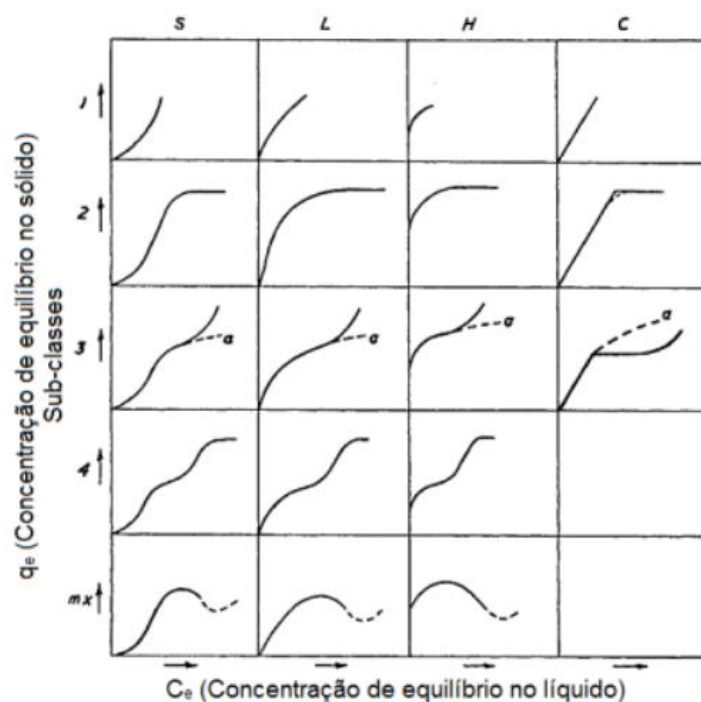


Figura 5 Classificação Isotermas segundo Giles

Segundo Guile, as isotermas do tipo S (sigmoide) apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações entre adsorvente e adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato e adsorbato e solvente - adsorvente. Elas determinam que a molécula do soluto forma monocama e se existe interação moderada gerando empacotamento vertical das moléculas adsorvidas e que existe competição entre moléculas no processo de adsorção (MCQUARRIE, 1997).

As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Quanto mais preenchido os

sítios ativos estão, maior a dificuldade de adsorção ocorrer. É dizer que a adsorção ocorre horizontalmente, com preenchimento total de camadas adsorptivas.

As isothermas do tipo H (“high affinity”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

As isothermas do tipo C (“constant partition”) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante e que a porosidade do adsorvente não é homogênea.

Em relação aos subgrupos, o subgrupo 1 não apresenta ponto de inflexão, indicando que não ocorreu saturação da superfície.

O subgrupo 2 indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

O subgrupo 3 é caracterizado por uma subida após um ponto de inflexão indicando rápida adsorção em multicamada.

O subgrupo 4 - Indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.

O subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato - adsorvente.

2.3 ADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Os materiais mais usados como adsorventes são: zeólitas, sílica gel, carvão ativado, adsorventes naturais (ATKINS & DE PAULA, 2006).

Devido à grande área superficial e porosidade o carvão ativado granular (CAG) vem sendo largamente utilizado em nível industrial para remoção de nutrientes, como fósforo, de chorume e outros efluentes (JUNIOR e MARINHEIRO, 2018).

Além dos materiais comumente utilizados mencionados acima, alguns materiais tem sido estudados para remoção de fósforo, tais como apatitas, bauxita, calcário, areia, conchas (VOHLA ET AL., 2011).

Também são utilizados, óxidos e hidróxidos (GENZ ET AL., 2004), hidróxidos duplos lamelares (DAS, 2006), e de processos de produção industrial ou agricultura (BHATNAGAR ET AL., 2011), lantânio granular (CHEN, 2007), nanopartículas de ferrita (SU, 2013), hidróxidos de alumínio (YANG e AL-DURI, 2005), precipitado com ferro e cálcio (LIN, 2015) e biocarvão adicionado de cálcio (WANG, 2018).

Outros materiais alternativos também já foram explorados, por serem, de fácil aquisição e baixo custo, como lodo de Estação de Tratamento de Água (BABATUNDE e ZHAO, 2010), conchas de mexilhão (ROMAR-GASALLA, 2016) e vôngole (MONACO, 2012).

Romar-Gassala et al. (2016), também avaliaram as capacidades de remoção de fósforo utilizando dois solos, um de área de floresta e outro de região de vinhedo, além de serragem de pinheiros, pirita e material com granito.

MONACO ET AL. (2012) e WANG ET AL. (2018) encontraram grande capacidade de adsorção de fósforo utilizando farelo de conchas de vôngole e biocarvão adicionado de cálcio, respectivamente.

Panagiotou et al. (2018) encontraram uma capacidade máxima adsorptiva para fósforo (S_m) igual a 31,74 mg g⁻¹ utilizando casca de ovo calcinada na recuperação de fósforo. Wang et al. (2016) avaliaram a capacidade de recuperação de fósforo para três materiais, cinzas volantes geradas na queima de carvão, lama vermelha e lodo de ETA. Os autores encontraram maior capacidade de remoção de fósforo para o lodo de ETA e para a lama vermelha, igual a 42,39 mg/g e 29,12 mg/g, respectivamente.

Os autores consideraram que parte do fósforo foi também removido por precipitação e não somente por adsorção ao resíduo, atribuindo a alta capacidade de recuperação de fósforo encontrada à interação do P com o cálcio presente no composto utilizado.

Uma outra alternativa que tem sido usado para a remoção do fósforo são as algas calcárias que, também contém cálcio em sua e vem sendo amplamente estudado como auxiliar no tratamento de efluentes para remoção de fósforo Caletti et al, (2016).

As algas calcárias, *Lithothamnium calcareum*, são algas vermelhas calcárias, não articuladas, que ocorrem em todos os oceanos desde zonas entre marés até grandes profundidades (ROCHA, 2013). Apesar de ocuparem menos de 1% do fundo dos oceanos, os recifes e bancos de algas calcárias servem como habitat ou recurso vital para de 25% a 33% da fauna e flora do mar (ZEPEDA, 2018).

O Brasil é o maior retentor de jazidas de algas calcárias do mundo ainda não exploradas. Atualmente países como França e Estados Unidos, são os maiores exploradores. Uma das principais preocupações na França é em relação às modificações da morfologia do fundo que podem impedir temporariamente a pesca por redes de arrasto ou agravar a erosão costeira se a exploração for feita em áreas rasas, próximas à costa (DIAS, 2000).

O processo de retirada em larga escala é realizado por dragagem no fundo, similar ao processo básico de mineração do solo. No entanto, ainda não sabemos a dimensão dos impactos e desequilíbrios que esta exploração pode ocasionar no ecossistema (ANDRADE, 2017).

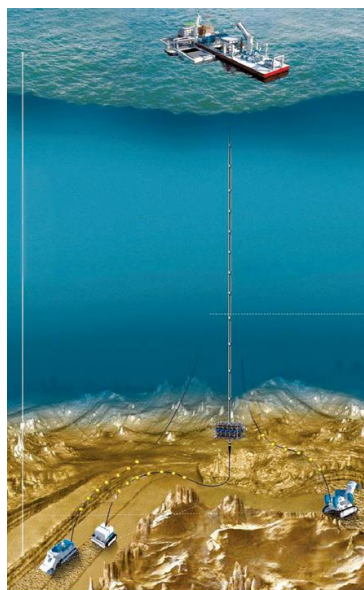


Figura 6 Ilustração de jazida de exploração de alga calcárea, Fonte: Estadão – Mar sem Fim

Estudos recentes realizados com rodólitos, para avaliar seu potencial redutor de Fósforo total em efluentes urbanos e chorume apresentaram resultados bastante positivos, chegando a 88% de redução de fosfato na amostra testada (CALETTI ET AL, 2016).

Em experimento em laboratório comparando o uso de granulados bioclásticos de *Lithothamnium calcareum* com carvão ativado para tratamento de lodos ativados e lixiviado de aterro, o granulado bioclástico apresentou melhores resultados (NOGUEIRA, 2019).

Um estudo de adsorção para remoção de fósforo foi realizado utilizando calcário marinho proveniente do *Lithothamnium calcareum* e uma capacidade máxima de remoção de fósforo de 44,71mg por cada grama de esqueleto calcário da alga utilizada (Melo et al., 2019).

Por apresentar uma composição química calcária similar à do *Lithothamnium calcareum*, o esqueleto de coral-sol se fez objeto do presente estudo e sua capacidade adsortiva.

2.4 O CORAL-SOL - *Tubastraea spp*

O coral-sol, *Tubastraea spp*, é um coral pétreo originário do oceano Pacífico e Índico. Considerado no Brasil como um bioinvasor marinho, o coral-sol teve seus primeiros registros aqui na década de 80 incrustados em plataformas de petróleo (CASTRO e PIRES, 2001). O primeiro registro em substrato estável natural, num costão rochoso, veio a ser reconhecido em 1998, em Arraial do Cabo (FERREIRA, 2001).

Neste item, iremos apresentar o contexto da bioinvasão no Brasil, a fim de enfatizar a importância do seu impacto em nosso ambiente e a urgência de se combatê-la.

2.4.1 Bioinvasão

A ação humana no meio ambiente proporciona uma aceleração nos processos que ocorreriam de maneira natural e controlada de migrações e extinções de espécies no planeta (ICMBIO - MMA, 2018).

A bioinvasão é um dos processos que vem sofrendo forte intervenção antropológica que mais ameaça a biodiversidade, e é considerada a segunda maior causa de extinção de espécies do planeta (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA, 2006).

Existem diversas definições para espécie exótica invasora. Uma definição genérica pode ser considerada espécie invasora “toda e qualquer espécie transportada pelo ser humano e solta, intencional ou acidentalmente, fora de sua área de distribuição ou ocorrência natural” (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO, 2006).

Já de acordo com a Convenção sobre Diversidade Biológica – CDB, "espécie exótica" é toda espécie que se encontra fora de sua área de distribuição natural. "Espécie exótica invasora", por sua vez, é definida como aquela espécie exótica cuja introdução e dispersão ameaça a biodiversidade, incluindo ecossistemas, habitats, comunidades e populações.

A bioinvasão ocorre em quatro fases: a chegada da espécie exótica invasora, sua adaptação e estabelecimento no novo ambiente, sua propagação, muitas vezes competindo e ameaçando a biodiversidade local na briga por território, e por fim, o impacto, no ecossistema, habitats, comunidades e populações (VITULE e PRODOCIMO, 2012).

A bioinvasão terrestre foi o primeiro alvo de pesquisas com finalidade de compreender, controlar e mitigar seu processo, devido ao forte impacto econômico gerado na agricultura, principalmente. No entanto, a bioinvasão marinha começou a ganhar a preocupação e visibilidade dos órgãos ambientais, embora ainda não tenha sido confirmado nenhum caso de extinção de espécie neste ambiente (BRIGGS, 2007).

Um dos potenciais vetores para a bioinvasão marinha são as plataformas de petróleo (Creed et al., 2008). No entanto, navios trazendo essas espécies de corais incrustadas em seus cascos foi admitida pelos pioneiros neste estudo no Brasil (CASTRO e PIRES, 2001), além de ser ainda discutida a possibilidade de sua introdução através de água de lastro de navios (CREED e PAULA, 2007).

Atualmente, mais de 90% do comércio internacional é feito por transporte marítimo (UNITED NATIONS - UNCTAD, 2017). Só o Brasil possui 35 portos públicos (AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTE AQUAVIÁRIO - ANTAQ, 2020) e mais de 100 instalações portuárias privadas que cobrem 8,5 mil quilômetros de costa navegável, sem contar com as atuais 155 plataformas de petróleo instaladas em nosso país (CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA - CBIE, 2019) carregam consigo grande parte de seres vivos que ali habitam, sejam em água de lastro, sejam incrustados

no casco das embarcações. A maior parte desses seres são parte bactérias, fitoplâncton, zooplâncton, macroalgas e zoobentos (SBPC, 2010).

Em Arraial do Cabo, RJ, por exemplo, em um estudo detalhado, realizado durante dois anos em navios sondas, plataformas e navios de cargas através de inspeções submersas, foram registradas 118 espécies de organismos bentônicos, incluindo 22 espécies consideradas exóticas para a costa brasileira. Entre essas, 12 possuíam registro anterior para a costa e 10 foram registradas pela primeira vez (COUTINHO, 2016).

2.4.2 O coral-sol bioinvasor

Atualmente, há registros de *Tubastraea spp* nas costas sudeste e sul em costões rochosos naturais e estruturas artificiais, além de alguns registros na costa nordeste, muitas vezes associados a plataformas de petróleo (CREED e PAULA, 2007).

De acordo com o levantamento realizado por consultoria contratada pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA), há registros de ocorrência do coral-sol na zona costeira dos seguintes estados do Brasil (IBAMA e ICMBIO, 2020):

- Rio de Janeiro – Baía de Ilha Grande, Baía de Sepetiba, Arraial do Cabo, Cabo Frio, Armação dos Búzios e Arquipélago das Cagarras;
- Bahia – Baía de Todos-os-Santos;
- São Paulo – Ilhabela, Arquipélago de Alcatrazes e Laje de Santos;
- Espírito Santo – Vitória e Guarapari;
- Santa Catarina – Ilha do Arvoredo; e
- Ceará – Acaraú – nessa localidade o registro se refere à ocorrência de Coral-sol em naufrágio, a cerca de 40 km da costa

O coral-sol tem capacidade de produzir substâncias com propriedades anti-incrustantes e anti-predatórias além de liberar substâncias alelopáticas capazes de provocar a necrose dos tecidos de corais típicos da costa brasileira (LAGES, 2010).

A espécie tem sido responsável pela modificação das comunidades bentônicas de costões rochosos na região de Ilha Grande, RJ, e em recifes de coral na Bahia, reduzindo a abundância das macroalgas (LAGES ET AL, 2012). Entretanto, Lages et al., 2012, observaram um aumento da riqueza da diversidade de espécies onde o coral-sol estava presente (MIRANDA e CRUZ, 2016). Ainda de acordo com os autores o aumento na diversidade poderá acarretar na diminuição das interações competitivas e consequentemente na redução da abundância das espécies competidoras.

Apesar dos vários estudos já realizados no Brasil sobre o coral-sol, ainda não existe uma regulamentação que obriga a remoção de coral-sol incrustado em cascos de navios ou plataformas. O que existe atualmente são recomendações de órgãos competentes que dizem respeito a mitigação, controle, extração e encaminhamento técnico do coral removido. Contudo, poucos estudos foram realizados para encontrar uma aplicabilidade

comercial para o coral-sol, do material que tem sido extraído do ambiente natural e dos cascos de navios e plataformas.

A Marinha do Brasil e o IBAMA, desenvolveram diversas propostas de atuação, frente a problemática da bioinvasão do coral-sol. Dentre as principais iniciativas do IBAMA em contribuição as ações de combate ao coral-sol, está a concessão de autorização para extração de coral-sol. Até o presente momento, esta autorização foi concedida para BRBIO (OSCIPI) e PRÓ-MAR (ONG), com projetos aprovados e licenças emitidas (GRUPO DE TRABALHO "CORAL-SOL", 2017).

A proposta de encontrar uma aplicabilidade comercial para o coral-sol extraído, pode colaborar e ainda acelerar futuras implementações de normas e exigências legais, que venham a entrar em vigor em relação a obrigatoriedade da remoção de coral-sol de cascos de navios e plataformas que venham a ser descomissionadas ou passar por manutenções em portos da costa brasileira.

Em 2020, por exemplo, o IBAMA determinou a remoção do coral-sol encrustado no casco da plataforma FPSO P-66, mesmo após uma avaliação técnica prévia classificar a incrustação de baixa densidade. A Petrobrás realizou a remoção manual e retirou cerca de 400kg de coral (GRUPO DE TRABALHO "CORAL-SOL", 2017).

Outro exemplo ocorreu em 2013, quando foi realizada operação de remoção do coral-sol e de outros organismos incrustantes, e o desmanche de monobóias da Petrobrás, seguindo metodologia aprovada pelo Ibama, que inclui inspeção do fundo marinho, onde a monoboia esteve no Brasil fundeada, para a remoção de eventuais colônias de coral-sol desprendidas.

Nessa operação, foram gerados 49 tambores de 200 litros de resíduos, que sofreram tratamento com hipoclorito e foram encaminhados para destinação final em um aterro sanitário Classe 1 (relatório das atividades para o tratamento e disposição final do resíduo sólido, oriundo da remoção do material incrustado na monoboia IMODCO IV, apresentado ao SP/Esreg/Caraguatatuba/Ibama). Essa monoboia foi alienada por R\$ 28 mil e a operação de remoção resultou em custo de R\$ 3 milhões (IBAMA e ICMBIO, 2020).

Desta forma, ao estudar uma aplicabilidade comercial do esqueleto de coral-sol pode-se oferecer uma destinação mais nobre a este rejeito do que o aterramento em aterro sanitário.

2.4.3 Características físico-químicas do coral-sol

É conhecido que o coral-sol é considerado um coral pétreo ou escleractínio, ou seja, produtor de esqueleto calcário (CAIRNS, 2000).

Em 2015, Vianna, realizou uma caracterização do esqueleto de coral-sol por análise por infra-vermelho para obter informações referentes aos grupos funcionais presentes. Foi encontrado os seguintes resultados apresentados na Figura 7.

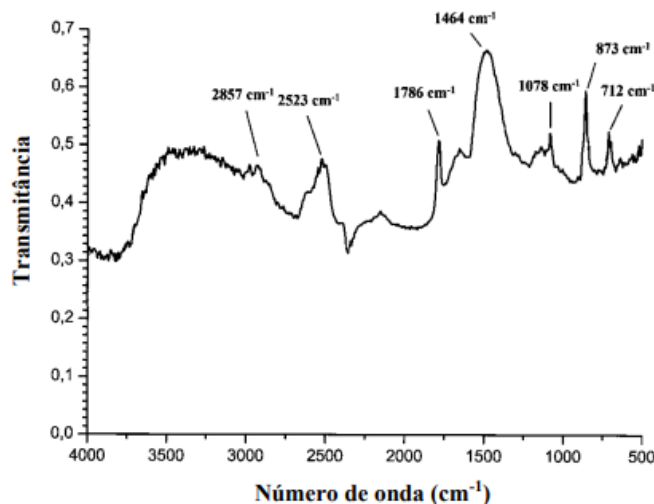


Figura 7 Espectro por Infra vermelho Coral-Sol. Fonte: Vianna (2015)

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

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

Todas as bandas encontradas estão relacionadas ao grupo dos carbonatos. O que configura um indício forte para que o material seja composto por carbonato de cálcio, composição química esperado para o exoesqueleto da espécie (VIANNA, 2015).

Vianna também realizou uma análise estrutural cristalográfica utilizando um difratômetro de raio-X Bruker D4 Endeavor, e confirmou que a fase predominante de carbonato de cálcio do esqueleto de coral-sol é a Aragonita, como segue a Figura 8 Espectro Raio-x .

Espectro de Raio-X da Fração Bruta de Exoesqueleto de Coral-Sol

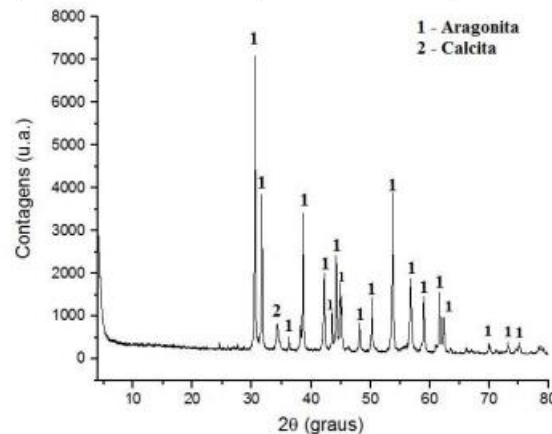


Figura 8 Espectro Raio-x Aplicabilidade do coral-sol. Fonte: Vianna (2015)

Como demonstrado por Vianna (2015) o esqueleto de coral-sol é composto basicamente por carbonato de cálcio na fase aragonita.

De acordo com Nogueira (2019), o carbonato de cálcio é um material amplamente aplicado na indústria com as mais diversas finalidades, como por exemplo:

- Matéria-prima da indústria química na fabricação de vidros, sabão, fertilizantes;
- Matéria-prima na indústria farmacêutica e de suplementos alimentares para suprir a deficiência de cálcio em seres humanos e em animais;
- Matéria-prima na confecção de bio-cerâmicas para enxertos ósseos e
- Matéria-prima na indústria de cosméticos,
- As indústrias de borracha e plástico: como elemento de substituição ao negro-de-fumo, quando se deseja produtos mais claros.
- Nas tintas: para aumentar ou diminuir o brilho de revestimentos.
- Na fabricação de papel: para dar ao produto opacidade, resistência e combustividade, sendo esta, de grande importância na fabricação de cigarro (alvura, capacidade e continuidade de combustão)
- Como material filtrante ou adsorvente no tratamento de efluentes (VIANNA, 2015).

Por apresentar características físico-químicas favoráveis ao processo adsorativo, neste item, estudaremos a aplicação do esqueleto de coral-sol como material adsorvente no tratamento de efluentes.

2.4.4 Aplicação do esqueleto de coral-sol como material adsorvente

A possibilidade de aproveitamento do esqueleto calcário do coral-sol para uso comercial na indústria do saneamento, pode, além de contribuir como motivador do processo de mitigação e erradicação do mesmo como espécie exótica invasora, servir como alternativa para fontes de calcário cuja forma de extração não seja nociva ao meio ambiente, pelo contrário, é necessária. Além disso, contribui para mitigação de um problema ambiental,

social e de saúde pública nacional no que diz respeito ao setor de Saneamento Básico e Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos.

Por apresentar uma composição química semelhante a *Lithothamnium calcareum*, investigaremos neste trabalho a capacidade de remoção de P do esqueleto de coral-sol (*Tubastraea spp*) a partir do processo de adsorção.

No estudo de Vianna (2015), o valor de capacidade máxima de remoção de fósforo (P) estimado experimentalmente pelo autor foi de 6,826mg de P por grama de coral-sol utilizado, moído a 0,075mm.

O autor ainda realizou uma análise da influência da alteração do pH e temperatura e constatou-se que estes parâmetros não tem relevância no processo adsorativo.

Desta forma, com base nos resultados acima, optou-se por investigar no presente trabalho, o processo adsorativo do coral-sol sob uma ótica industrial.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar capacidade adsorvente da estrutura calcária do coral-sol (*Tubastraea spp*).

3.2 Objetivos Específico

Desenvolver um material adsorvente para remoção de fósforo a da estrutura calcária do coral-sol (*Tubastraea spp*).

Avaliar a capacidade adsorvente da estrutura calcária do coral-sol (*Tubastraea spp*) e sua influência na recuperação de fósforo proveniente de uma solução inorgânica sintética, produzida em laboratório.

Avaliar a viabilidade econômica da comercialização do material adsorvente produzido a partir da estrutura calcária do coral-sol (*Tubastraea spp*) e seu potencial como produto biotecnológico.

4 HIPÓTESES

A estrutura calcária do coral-sol (*Tubastraea spp*) apresenta capacidade adsorvente para fósforo em solução e por este motivo é um potencial auxiliar no tratamento de efluentes urbanos.

O adsorvente produzido a partir da estrutura calcária do coral-sol (*Tubastraea spp*) possui viabilidade econômica para se tornar um produto biotecnológico competitivo no mercado.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos em duas etapas: testes preliminares e testes definitivos.

Em ambas as etapas de testes o procedimento experimental utilizado pode ser resumido pela Figura 9.

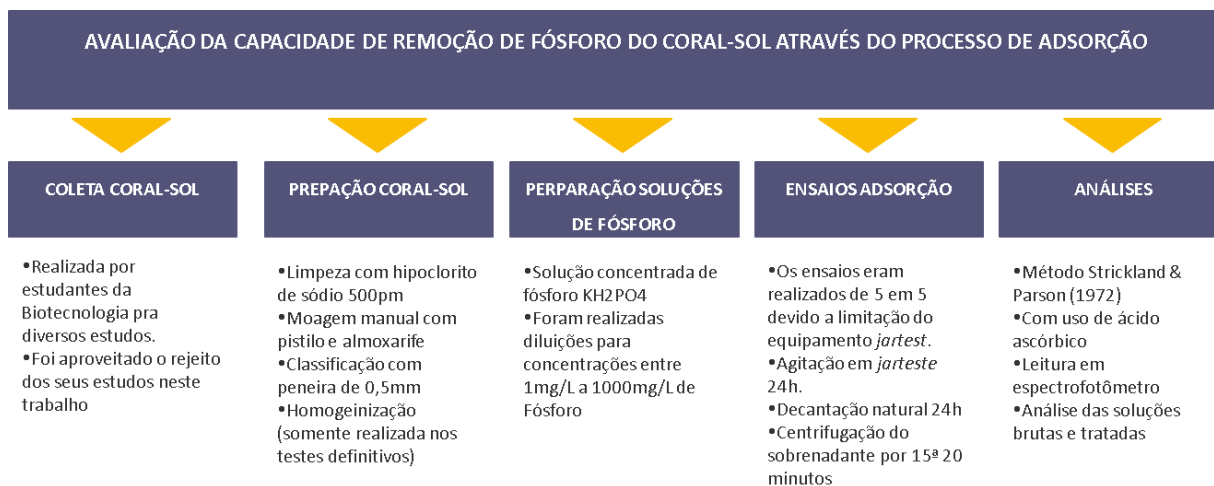


Figura 9 Etapas do procedimento experimental utilizado. Fonte: a autora

5.1 Coleta do Coral-sol (*Tubastraea spp*)

A coleta do material utilizado nos ensaios foi realizada por estudantes do departamento de Biotecnologia Marinha do IEAPM. Foram aproveitados os esqueletos de coral-sol (*Tubastraea spp*) que seriam rejeitados como visto na Figura 10.



Figura 10 Amostra Esqueleto de Coral-Sol armazenado no Departamento de Biotecnologia Marinha do IEAPM

5.2 Preparação do coral-sol (*Tubastraea spp*)

Os esqueletos foram secados após estudos a temperatura ambiente e em seguida foram mantidos em solução de hipoclorito de sódio 50ppm de cloro ativo por 48h para oxidar os rejeitos de matéria orgânica existentes. Após este processo o material foi mantido arejado a temperatura ambiente para secar durante mais 48h.

Após este processo os esqueletos foram armazenados em bolsa plástica resistente e com um martelo foram quebrados em pedaços menores. Este processo foi realizado sem que houvesse contato entre o martelo e os esqueletos de coral-sol.

Após a trituração, foi possível perceber que ainda existia restos de matéria orgânica decomposta em pedaços menores de coral, como mostra a Figura 11. Por isso, outra etapa de oxidação foi realizada a 50ppm por mais 72h.



Figura 11 Esqueleto Coral-Sol após primeira lavagem

Deste processo de limpeza, pequenas amostras foram retiradas da solução pouco a pouco, e foram lavadas por 5 minutos em água corrente para remoção de resíduo de cloretos e impurezas. Em seguida foram postas para secar a temperatura ambiente por 48h no balcão do laboratório como mostra a Figura 12:



Figura 12 Secagem a temperatura ambiente

O procedimento de oxidação, no entanto, não removeu esqueletos de outros organismos incrustados nas estruturas do coral-sol, como pedaços de ouriço, conchas, cracas, esqueletos de outras espécies de corais e entre outras estruturas, como apresentado na Figura 13. Essas impurezas foram separadas manualmente.



Figura 13 Impurezas removidas manualmente das amostras de coral-sol durante o processo de limpeza

O processo de trituração e moagem foi realizado manualmente com uso de almofariz e pistilo, como mostra a Figura 14.



Figura 14 - Moagem manual

Após a moagem, o granulado coral moído foi classificado por peneiras classificadoras de e foi aproveitado o granulado de diâmetro inferior a 0,5mm no presente trabalho. Como mostra a Figura 15:



Figura 15 Peneiras Classificadoras Proo Teste

O granulado de esqueleto de coral classificado nas peneiras classificadoras (Figura 15), com diâmetro de partícula menor que 0,5mm foi aproveitado nos ensaios de adsorção e o rejeito de maior diâmetro retornava para ser triturado manualmente novamente.

Durante os testes preliminares, o granulado retirado das peneiras foi diretamente utilizado nos ensaios de adsorção sem passar por uma homogeneização. Depois de avaliar os

resultados dos testes preliminares, optou-se por incluir uma etapa de homogeneização do granulado classificado antes de ser utilizado nos testes definitivos.

A homegeinazação foi realizada manualmente. Ainda, utilizou-se um quarteador para homogeneizar e para separar as amostras de 50g, como visto na Figura 16.



Figura 16 Quarteador- homogeneizando e separando amostras de coral-sol

Ao final da homogeneização foram separadas 16 amostras idênticas contendo 50g exatas de amostras homogeneizadas de coral para serem utilizadas, como mostra na Figura 17:



Figura 17 Amostras preparadas com 50g de coral-sol (0,5mm de diâmetro)

5.3 Preparação das soluções de fósforo

Foi utilizado o sal inorgânico Fosfato de Potássio (KH_2PO_4) para preparar 500mL de solução concentrada contendo 10gP-PO_4^{3-} (fósforo em forma de fosfato).

A partir desta solução foram preparadas soluções contendo diferentes concentrações de fósforo. O preparo foi realizado a partir do processo de diluição em água destilada.

Foram preparadas soluções contendo as concentrações variando entre 1mg/L de P e 1000mg/L de P (SPERLING, 2005).

5.4 Análise de fósforo

Para determinar a concentração de fósforo das soluções preparadas para a realização dos ensaios (chamadas de soluções “brutas”) e das mesmas soluções após a realização dos ensaios (chamadas de soluções tratadas), foi utilizado o método de análises de água do mar adotado em rotina pelo laboratório de (STRICKLAND e PARSONS, 1972).

A análise consiste em coletar uma alíquota de 50mL de cada amostra a ser analisada em um cilindro graduado com tampa para adição de 4mL de uma solução de molibdato, chamada de mistura de reagentes, e 1 mL de solução de ácido ascórbico.

A preparação da mistura de reagentes consiste em:

- Dissolver 34 g de para molibdato de amônio em pó em 1000 ml de água.

- Adicionar 400 ml de ácido sulfúrico concentrado de qualidade de reagente analítico um pouco de cada vez com a mistura e resfriar e
- Adicionar 0,25 g de tartarato de antimônio de potássio em cerca de 20-30 ml de água.
- Por fim, adicionar mais 2500 ml de água
- Misturar tudo e armazenar em plástico

A preparação da solução de ácido ascórbico consiste em:

- Dissolver 4,0 g de ácido ascórbico de boa qualidade em 100 ml de acetona e 100 mL de água destilada.
- Adicionar 4 mL de detergente LEVOR IV e manter a solução em freezer ou geladeira.
- Adicionar 20mL desta solução em 100mL de água destilada.

Neste procedimento a solução a ser analisada reage com um composto de ácido molíbdico, ácido ascórbico e antimônio trivalente. O complexo formado é reduzido “*in situ*” produzindo uma coloração azul que é medida em espectrofotômetro, em um comprimento de onda de 885nm.

A leitura deve ser realizada entre 15 minutos de 2h após a adição dos reagentes.

A calibração do equipamento para a análise é realizada utilizando solução de KH_2PO_4 (fosfato de Potássio), em água destilada com concentração de 3μmolar de P (fósforo elementar).

Um fator de correção das leituras deve ser utilizado. O seu valor é calculado a partir da seguinte equação:

$$F = \frac{3}{E_p - E_B}$$

Onde,

F Fator de correção

E_p Extinção média de 4 padrões

E_B Extinção do branco

O valor do Fator de correção encontrado e utilizado neste trabalho foi de 9,019.

Este método de análise de, utilizado nas análises, possui precisão na faixa de 0,03 a 5 μmolar P- PO_4 (STRICKLAND & PARSON, 1972). Por isso, as amostras foram diluídas antes da análise para estar dentro desta faixa de concentração de fósforo proposta pelo método.

As leituras realizadas pelo espectrofotômetro fornecem valores de concentração em $\mu\text{mol/L}$ de P-PO_4^{3-} . Para encontrar a concentração em g/L de P-PO_4^{3-} multiplicou-se o valor das leituras pela massa molar do fósforo e pelo fator de correção. Em seguida corrigiu-se o resultado de acordo com as diluições realizadas em cada solução.

Todas as análises foram realizadas em triplicata, e a média dos valores das leituras foi utilizada nos resultados.

O equipamento utilizado para leitura foi o espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV-Vis (Figura 18).



Figura 18 Espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV-Vis

5.5 Ensaio de adsorção

Os ensaios foram realizados em lotes de 6 amostras, em vista da capacidade do equipamento de agitação utilizado nos ensaios em batelada, Jarrest, apresentado na Figura 19. O Jarrest possui 6 jarros com capacidade de 2 litros, com agitadores axiais mecânicos que agitam de 0 a 200 rotações por minuto (rpm), que são agitados simultaneamente com a mesma velocidade de agitação, ao ligar o equipamento.



Figura 19 Jarrest preparado para iniciar os ensaios

Um litro de cada solução contendo diferentes concentração de fósforo foi colocada em cada jarro. Em seguida foi adicionado 50g do granulado de coral-sol e ajustada a velocidade de agitação para 180 rpm, e assim permaneceram em agitação por 24h (Figura 20).

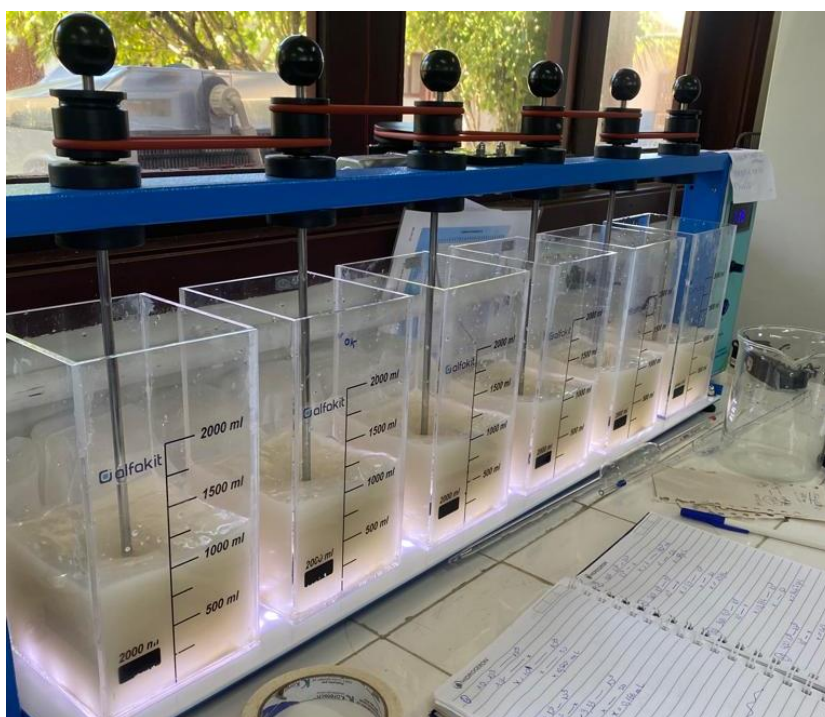


Figura 20 Jarrest em agitação com amostras de coral-sol granulado

Após 24h de agitação a solução foi transferida manualmente para béqueres para aguardar processos de decantação natural por mais 24h.

A fim de garantir que não haja suspensão, após decantação natural, amostras de 10ml foram retiradas de cada béquer e centrifugadas, por 15 minutos a 2000 rpm (Figura 21), como parte do processo de preparação para análise de fósforo.



Figura 21 Centrífuga utilizada na centrifugação dos sobrenadantes das soluções tratadas

5.6 Validação dos parâmetros adsortivos

Para validar os parâmetros adsortivos encontrados experimentalmente, utilizamos dois métodos matemáticos, o de Langmuir e o de Freundlich, e avaliaremos qual deles melhor se aplica ao coral-sol.

Para tal, foi necessário traçar as curvas experimentais do processo adsortivo, chamadas de isotermas de adsorção. No eixo das abscissas plotamos os valores da concentração de fósforo remanescente na solução, após o processo adsortivo, ou seja, a concentração de equilíbrio “ C_{eq} ”. No eixo das ordenadas, plotamos os valores de fósforo adsorvido por cada grama de coral-sol utilizada “ S ”. O valor de “ S ” pode ser calculado a partir da equação:

$$S = (C_o - C_{eq}) * \frac{V}{m}$$

Onde,

S capacidade de adsorção (mg/g)

C_o concentração inicial soluto na solução (mg/L)

C_{eq} concentração final de equilíbrio após processo de adsorção (mg/L)

V volume da solução (1L)

m massa de adsorvente utilizada (50g)

A parti do gráfico da isoterma de adsorção os modelos matemáticos foram utilizados para obtenção das equações dos parâmetros adsortivos do material.

5.6.1 Validação dos resultados utilizando o método de Langmuir

Os parâmetros adsortivos fornecidos pelo método de Langmuir são a capacidade máxima de adsorção do material, chamada de S_m , o coeficiente de adsorção kl e o fator de separação Rl . Para obtenção destes parâmetros uma sequência de cálculos matemáticos é realizada utilizando a equação de Langmuir.

A equação de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio baseada em um modelo teórico a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução (Atkins & de Paula, 2006). Para um único soluto, a equação de Langmuir é representada pela função abaixo:

$$S = \frac{S_m * Kl * Ceq}{1 + Ceq}$$

S concentração de adsorvente adsorvida por massa de adsorbato

S_m capacidade máxima de adsorção no equilíbrio

Kl constante de Langmuir associada ao ponto de equilíbrio de adsorção

Ceq concentração final de equilíbrio após processo de adsorção

Para estimar os valores de S_m e de kl a partir de dados experimentais adota-se o modelo de Langmuir linearizado, onde:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{Kl * S_m * Ceq} + \frac{1}{S_m}$$

Ao substituir os coeficientes linear e angular na equação da reta:

$$y = a * x + b$$

Onde,

a coeficiente angular da reta

b coeficiente linear da reta

Temos

$$y = \frac{1}{S}$$

$$x = \frac{1}{C_{eq}}$$

$$a = \frac{1}{Kl * Sm}$$

$$b = \frac{1}{Sm}$$

Para obter os valores dos parâmetros adsorptivos fornecidos pelo método de Langmuir, primeiramente calcula-se o valor de $\frac{1}{x}$ para cada ensaio e plota-se em um gráfico os valores obtidos no eixo y e os respectivos valores de C_{eq} , analisados, no eixo x. Em seguida, utiliza-se a função “*linha de tendência*” e obtém-se a curva linear sobre os pontos experimentais. A partir desta curva, encontra-se a equação da reta traçada.

A partir da equação da reta traçada, do modelo $y=ax+b$, utiliza-se os valores dos coeficientes a e b estimados pela linha de tendência fornecida para calcular os valores de Sm e Kl do modelo experimental, de acordo com a função de Langmuir linearizada.

Após a obtenção dos parâmetros Sm e Kl calcula-se o parâmetro adsorptivo Rl que determina se o processo adsorptivo é favorável ou não.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação admissional constante ou comumente chamado parâmetro de equilíbrio, Rl , que é definido pela equação:

$$Rl = \frac{1}{1 + Co * kl}$$

Onde,

Rl fator de separação admissional

Co concentração inicial de soluto

Kl constante de Langmuir associada ao ponto de equilíbrio de adsorção

O valor de Rl indica o tipo de isoterma de adsorção.

- Valores $Rl > 1$ indicam um processo de adsorção desfavorável
- Valor de $Rl = 1$ indica um processo de adsorção linear
- Valor de Rl encontra-se entre 0 e 1, indica um processo favorável de adsorção,
- Valor de Rl igual a 0 indica um processo irreversível de adsorção.

5.6.2 Validação dos resultados utilizando método de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico e considera um processo adsorptivos de multicamadas, onde o ponto de saturação dos sítios não é atingido (Perry & Chilton, 5th edition, 1972). Os parâmetros adsorptivos fornecidos pelo modelo de Freundlich são a constante de Freundlich k_f , que se relaciona com a capacidade de adsorção e o parâmetro de ajuste relacionada a intensidade da adsorção n_f . Quando o valor de n_f é positivo e menor que 10 a adsorção é favorável.

A função que descreve o modelo de multicamadas de Freundlich é a função exponencial:

$$S = K_f * Ceq^{\frac{1}{n_f}}$$

Ao plotar os dados experimentais com os valores de S no eixo y e Ceq no eixo x, utiliza-se a função “linha de tendência” potencial para se obter a curva referente aos valores experimentais. Esta curva possui uma equação do modelo $y = a.x^b$ e a partir dos parâmetros a e b é possível estimar os parâmetros k_f e n_f .

5.6.3 Parâmetros estatísticos utilizados para as validações

Os principais parâmetros estatísticos utilizados para a validação dos modelos teóricos supracitados foram os coeficientes de correlação R^2 e o Erro padrão E, conhecido como margem de erro.

O Coeficiente de correlação R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada. Também é conhecido como coeficiente de determinação. Ele representa a proporção da variabilidade na variável resposta explicada pela variável preditora ou variável explanatória.

O R^2 neste trabalho, pode ser determinado por:

$$R^2 = \frac{\sum (Se - \overline{Se})^2 - \sum (St - \overline{St})^2}{\sum (Se - \overline{Se})^2}$$

Onde,

Se massa de fósforo removida experimentalmente

St massa de fósforo removida estimada pelo modelo teórico

Já o erro padrão da regressão, também chamado de margem de erro, ao contrário do R^2 é utilizado para avaliar a precisão das estimativas dos coeficientes. Quanto menor o erro padrão, mais precisa é a estimativa.

O erro padrão, ou margem de erro, representa a distância média em que os valores observados caem da linha de regressão. Convenientemente, ele informa como o modelo de regressão está errado usando as unidades da variável de resposta, como representa a Figura 22 abaixo:

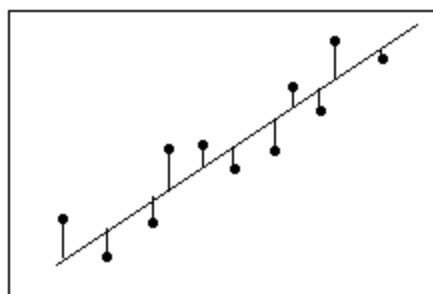


Figura 22 Representação do erro padrão. Fonte: Minitab

Para a validação estatística foram utilizados os softwares Excel e Origin 2022. Ambos forneceram os valores de R^2 e E padrão de cada modelo gerado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios conduzidos neste estudo foram realizados em duas etapas: uma etapa de testes preliminares e uma etapa com testes definitivos. Os testes preliminares serviram como base para uma otimização de processo. A partir de seus resultados otimizados os ensaios definitivos foram realizados e os resultados serão apresentados neste item e discutidos posteriormente.

As soluções brutas de fosfato (C_0) foram analisadas segundo o método de Strickland & Parson (1972). Os resultados das análises foram fornecidos em $\mu\text{mol/L}$. Estes resultados foram multiplicados pela massa molecular do fósforo para obtenção dos dados em mg/L , apresentados na segunda coluna da Tabela 10.

Na terceira coluna da mesma tabela, é possível observar os valores da concentração de fósforo analisados pelo mesmo método, após o ensaio de adsorção, chamados de C_{eq} . Na quarta coluna é possível observar o valor de fósforo removido por cada grama de coral-sol utilizada, esta variável é chamada de S . A eficiência do processo adsorptivo também pode ser observada na última coluna.

Tabela 10 Dados de concentração de equilíbrio

n	C_0 mgP/L	C_{eq} mgP/L	S mg/g Coral	Eficiência %
1	1,01	0,29	0,01	71,62%
2	3,14	0,78	0,05	75,07%
3	4,80	1,59	0,06	66,94%
4	10,07	4,43	0,11	56,01%
5	27,38	10,25	0,34	62,58%
6	50,93	18,68	0,65	63,32%
7	78,60	25,95	1,05	66,98%
8	98,56	5,55	1,86	94,36%
9	202,42	98,77	2,07	51,21%
10	284,40	133,70	3,01	52,99%
11	416,07	190,12	4,52	54,31%
12	508,39	253,40	6,11	50,16%
13	468,26	190,99	5,55	59,21%
14	776,59	326,71	9,00	57,93%
15	923,76	400,00	10,48	56,70%

Os valores de C_{eq} e S foram plotados no gráfico representado pela Figura 23:

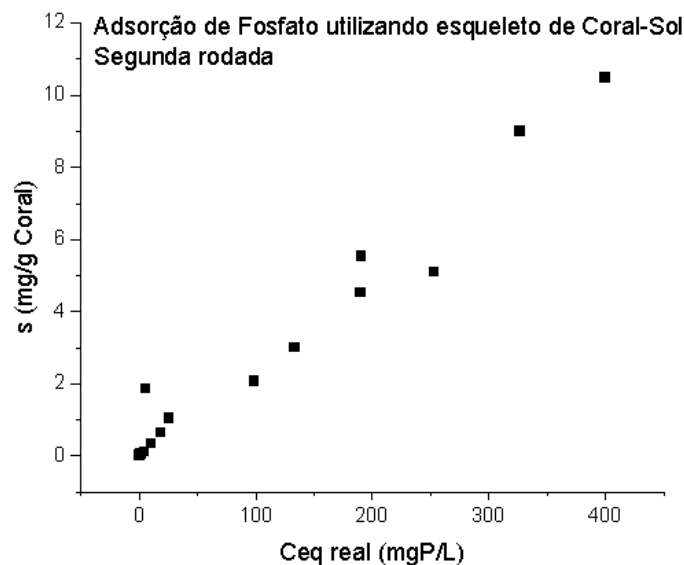


Figura 23 Fonte: a autora

6.1 Tratamento de dados

Tratamento de dados foi realizado para se obter a melhor curva possível referente aos resultados encontrados. É possível observar uma grande discrepância nos resultados de análise do ensaio nº8, referente à concentração de equilíbrio (C_{eq}) 6 mg/L e valor de remoção de fósforo (S) de 1,86mg/g. Para avaliar a possibilidade deste ponto ser um *outlier*, calculou-se o erro quadrático médio referente aos resultados, como demonstra a Tabela 11:

Tabela 11 Dados do erro quadrático médio

n	C_0 real mgP/L	C_{eq} real mgP/L	Eficiência%	Erro quadrático médio
1	1,01	0,29	72%	0,8%
2	3,14	0,78	75%	1,5%
3	4,80	1,59	67%	0,2%
4	10,07	4,43	56%	0,4%
5	27,38	10,25	63%	0,0%
6	50,93	18,68	63%	0,0%
7	78,60	25,95	67%	0,2%
8	98,56	5,55	94%	10,1%
9	202,42	98,77	51%	1,3%
10	284,40	133,70	53%	0,9%
11	416,07	190,12	54%	0,7%
12	508,39	253,40	50%	1,6%
13	468,26	190,99	59%	0,1%
14	776,59	326,71	58%	0,2%

15	923,76	400,00	57%	0,4%
----	--------	--------	-----	------

Observou-se, para o ponto em questão, um erro quadrático médio superior a 10%, enquanto todos os outros pontos apresentaram erro inferior a 2%. Por este motivo, optou-se por descartar este ponto das análises de resultados. Os demais resultados foram utilizados no estudo. Ao remover o dado de nº 8, chegou-se na curva abaixo (Figura 24):

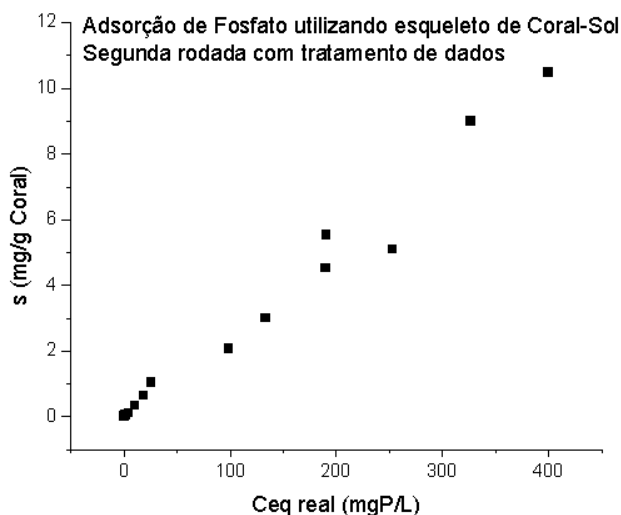


Figura 24 Fonte a autora

Observamos uma semelhança ao modelo L4, segundo a classificação de Giles (Figura 5). Esta classificação representa um modelo de adsorção em multicamadas em superfície homogênea.

A seguir, obteremos parâmetros de adsorção do coral-sol segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich a partir dos dados experimentais.

6.2 Resultados dos parâmetros de adsorção segundo modelo de Langmuir

Para avaliar a capacidade adsorptiva do Coral-sol a partir do modelo de Langmuir, foi necessário linearizar a função de Langmuir. Os valores coeficientes angular e linear da equação de Langmuir linearizada, encontram-se na Tabela 12:

Tabela 12 Resultados para análise de Langmuir linearizada

n	Ceq real mgP/L	S mg/g Coral	1/Ceq	1/S	Eficiência%	Coeficiente de Separação RL
1	0	0,01	3,5031	67,4082	72,21%	1,00
2	1	0,05	1,2772	20,9126	75,33%	0,99
3	2	0,06	0,6303	15,5609	66,94%	0,99
4	4	0,11	0,2259	8,8685	56,01%	0,98
5	10	0,34	0,0976	2,9178	62,58%	0,94
6	19	0,65	0,0535	1,5504	63,32%	0,90

7	26	1,05	0,0385	0,9498	66,98%	0,85
8	99	2,07	0,1440	0,5457	92,96%	0,69
9	134	3,01	0,0101	0,4824	51,21%	0,61
10	190	4,52	0,0075	0,3318	52,99%	0,52
11	191	5,55	0,0053	0,2213	54,31%	0,49
12	253	5,10	0,0039	0,1961	50,16%	0,47
13	327	9,00	0,0052	0,1803	59,21%	0,37
14	400	10,48	0,0031	0,1111	57,93%	0,33

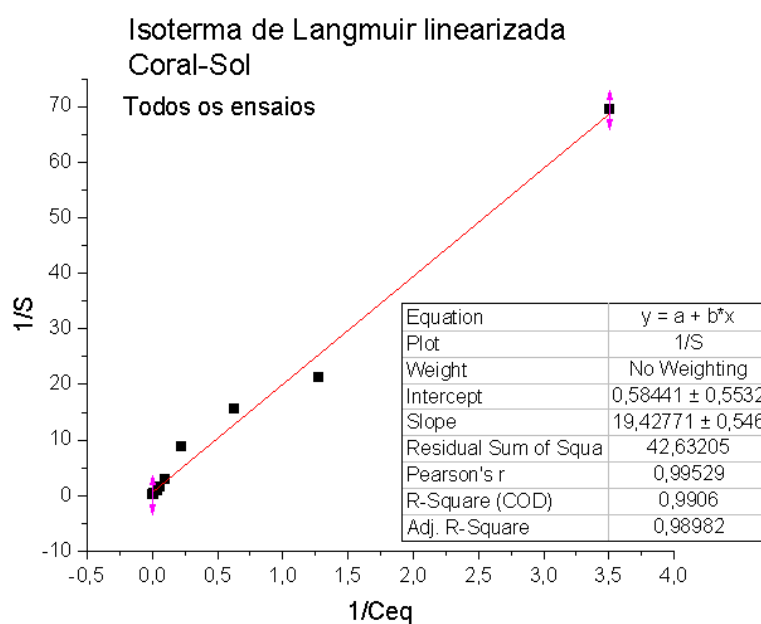


Figura 25 Isoterma de Langmuir linearizada com coral-sol. Fonte: a autora

Ao traçar a função linear de Langmuir, obtivemos os coeficientes angular e linear da equação da linha de tendência proposta, bem como os valores de erro padrão associados aos mesmos.

O erro padrão da regressão, também chamado de margem de erro, ao contrário é utilizado para avaliar a precisão das estimativas dos coeficientes.

Observa-se, portanto, uma margem de erro relacionada ao coeficiente linear “b” (*intercept*) muito alto (0,5535) em relação do valor do coeficiente linear utilizado na equação da linha de tendência (0,58441). Neste caso, o erro padrão nos fornece um valor de coeficiente linear variando $0,03121 > b > 1,13761$. Esta variabilidade pode nos fornecer um valor de *Sm* entre 0,87904 e 32,041mg/g.

O coeficiente *kl*, que está relacionado a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato varia de 0,001653 a 0,058556.

Plotamos as equações de S utilizando os valores extremos dentro da margem de erro. A curva $S(b)$ foi traçada utilizando os valores mínimos da margem de erro, enquanto a curva $S(c)$ utilizou os valores máximos da margem de erro proposta. Observa-se que a curva experimental S , encontra-se entre as duas curvas, como mostra a Figura 26:

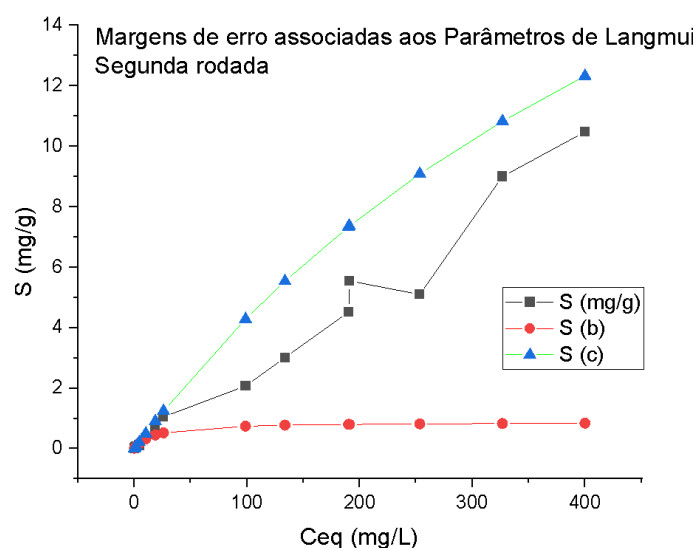


Figura 26 Isotermas de Langmuir Coral-sol. Fonte: a autora

Os valores dos parâmetros adsorptivos fornecidos por cada curva encontram-se na Tabela 13 Parâmetros de Langmuir - margem de erro.

Tabela 13 Parâmetros de Langmuir - margem de erro

Parâmetros	a	b	Sm	kl	R ²
coral-sol	19,42771	0,58441	1,711127	0,030081	0,9906
coral-sol (b)	19,97371	1,13761	0,879036	0,056955	0,9906
coral-sol (c)	19,97371	0,03121	32,04101	0,001563	0,9906

Observa-se que a curva experimental (S) se encontra entre as curvas propostas pelo modelo utilizando os valores extremos da margem de erro representadas pelas curvas “ $S(b)$ ” e “ $S(c)$ ”. A fim de encontrar os parâmetros adsorptivos, que mais se aproximam aos dados experimentais, variou-se o valor do erro padrão associado aos coeficientes, até que a curva “ S estimada” se aproximasse da curva “ S ” experimental, como mostra a Figura 27. Os parâmetros adsorptivos encontrados após os ajustes, encontram-se na Tabela 14.

Vale ressaltar que todas as possibilidades de curva propostas pelo modelo, dentro da margem de erro estimada, apresentam o mesmo valor de coeficiente de correlação R^2 de 0,9906. Por esta razão, desejamos chegar na curva que mais se aproxima da curva experimental, variando os valores de erro padrão dentro do intervalo da margem de erro proposta.

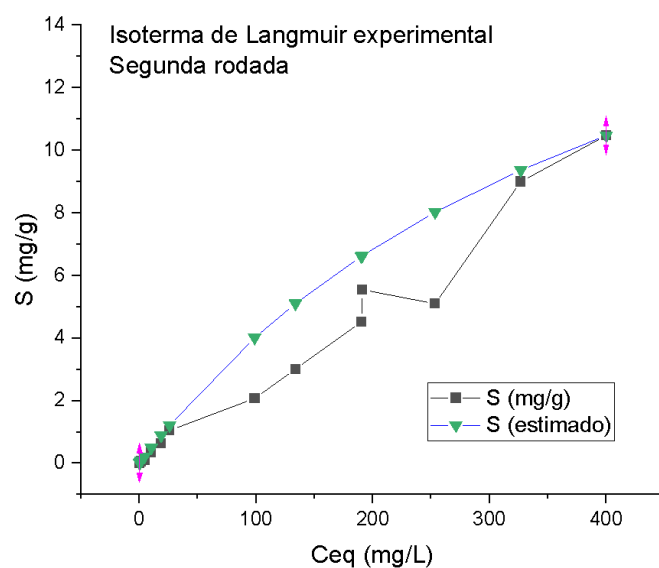


Figura 27 Isotermas de Langmuir ajustadas Fonte: a autora

Tabela 14 Parâmetros de Langmuir ajustados

Parâmetros	a	b	Sm	kl	R ²
Coral-sol (a)	19,97371	0,04461	22,4165	0,002233	0,9906

Após os ajustes matemáticos, o valor então obtido de Sm e kl foram respectivamente 22,42mg/g de coral e 0,002233 de coeficiente de ligação.

Observa-se que ao plotar a equação de Langmuir linearizada utilizando os coeficientes e erros padrão estimados acima, com a curva experimental de Langmuir Linearizada, as curvas coincidem, comprovando o resultado do teste de hipótese utilizado (Figura 28):

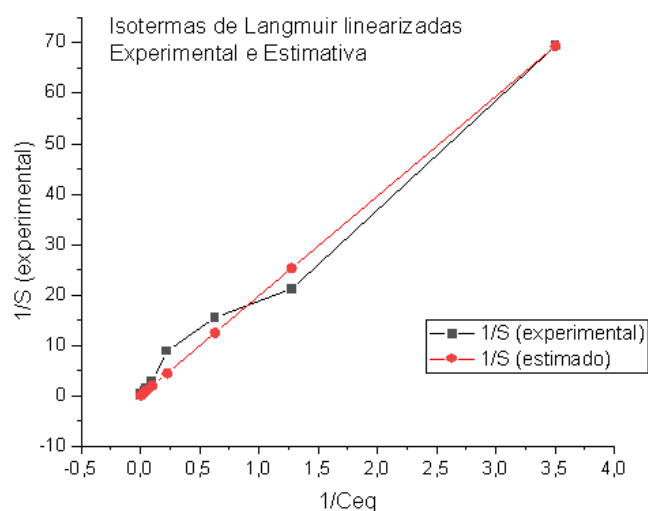


Figura 28 Isotermas de Langmuir linearizadas ajustadas. Fonte: a autora

6.3 Resultados dos parâmetros de adsorção pelo modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é um modelo empírico com base em uma função potencial, que representa processos adsorptivos em multicamadas e supõe-se que não haja saturação completa dos sítios ativos, portanto, não prevê um ponto de equilíbrio de saturação e com isto, uma capacidade máxima de adsorção. Ao traçarmos o gráfico experimental (Figura 29) e a linha de tendência do modelo proposto, encontramos os parâmetros adsorptivos na Tabela 15.

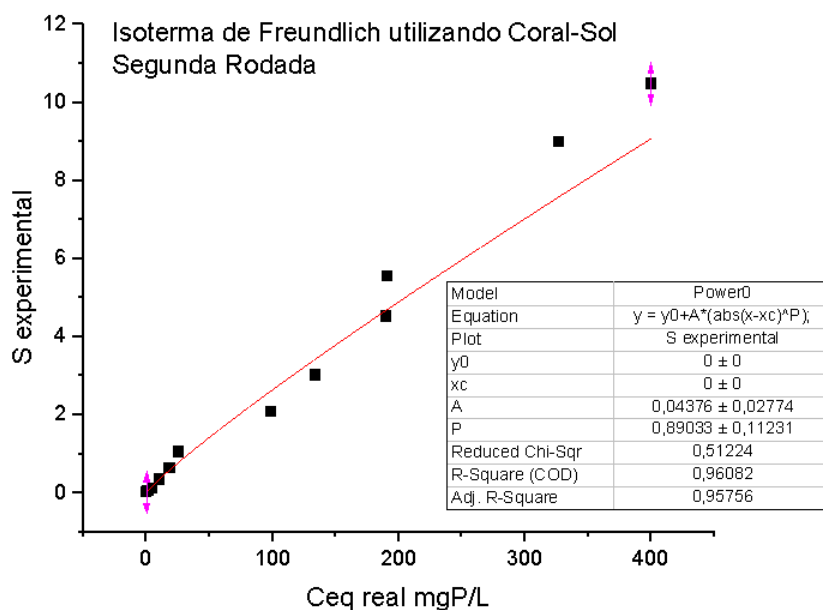


Figura 29 Isoterma de Freundlich com coral-sol. Fonte: a autora

$$S = Kf * Ceq^{\frac{1}{nf}}$$

Onde,

S concentração de adsorvente adsorvida por massa de adsorbato (Y)

Kf constante de Freundlich (A)

nf parâmetro de ajuste relacionada a intensidade da adsorção (1/P)

Tabela 15 Parâmetros de Freundlich. Fonte: a autora

Parâmetros	Kf (A)	P	Nf	R ²
Coral-sol	0,04376	0,89033	1,12	0,9602

O valor da constante de Freundlich encontrada é de 0,0437 e o coeficiente de ajuste n foi de 1,12. A constante de Freundlich (Kf) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável.

Observa-se que o coeficiente de correlação do modelo é de 0,9602, significativamente inferior ao mesmo coeficiente para o modelo de Langmuir, anteriormente avaliado.

6.4 Comparação dos parâmetros adsorptivos do coral-sol com outros estudos

6.4.1 Comparação entre estudos utilizando esqueleto de coral-sol

Os parâmetros de Langmuir para o processo de adsorção do esqueleto de coral-sol encontrados no presente estudo são comparados aos valores encontrados por Vianna (2015), para o mesmo material estão representados na Tabela 16, abaixo:

Tabela 16 Parâmetros de Langmuir -Comparativo

Parâmetros	Sm (mg/g)	Kl	R²
Presente estudo	22,4165	0,002233	0,9906
Vianna (2015)	6,826	0,7157	0,9979

Nota-se uma discrepância entre os resultados. Esta discrepância pode ser justificada pelas diferenças de parâmetros experimentais utilizadas em cada metodologia, tais como como tipo de agitação, escala utilizada, gradiente de velocidade, tempo de interação, razão entre adsorbato/adsorvente utilizada, granulometria de coral (Tabela 17).

Tabela 17 Parâmetros de Processo com Coral-Sol - Comparativo

Parâmetros de processo	Presente Estudo	Vianna (2015)
Agitador	Jarteste	Q 816M20
Tempo de agitação	24h	Não especif.
Escala adotada	1 L	50 ml
Massa de coral- utilizada	50g	0,4g
Diâmetro da peneira	0,5mm	0,075mm

O Jartest é um equipamento utilizado para ensaios pré-operacionais em plantas industriais por apresentar uma escala maior do que as escalas frequentemente utilizadas em laboratório. Além disso possui agitadores de pás axiais e tanques quadrados, simulando dimensões e proporções industriais. Este equipamento e a escala de trabalho adotados no presente estudo foram escolhidos para trazer uma realidade mais próxima ao cenário industrial em larga escala, tendo em vista o objetivo de alcançar uma aplicação futura em tratamento de fluidos como esgoto sanitário e lixiviado de aterro sanitário.

É possível observar ainda pelo comportamento das curvas experimentais de ambos os estudos, que os ensaios realizados no presente estudo não atingiram o ponto de saturação do adsorvente, uma vez que os valores de S seguem crescentes em todos os pontos do gráfico como mostrado na Figura 30 a).

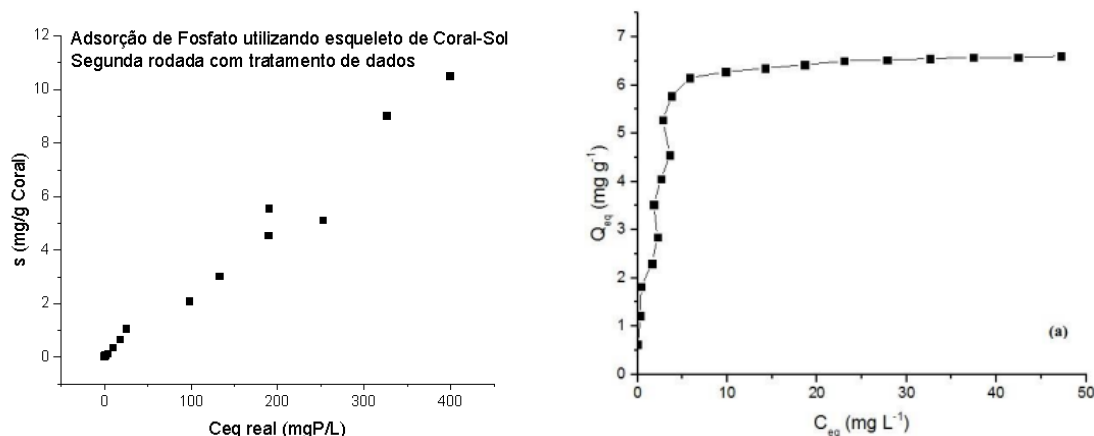


Figura 30 Isotermas de Adsorção utilizando coral-sol. a) Fonte: presente trabalho b) Fonte: Vianna. (2015)

No estudo realizado por Vianna (2015) podemos perceber que um equilíbrio é alcançado, representando que os sítios ativos do coral-sol foram saturados. Este fenômeno ocorreu ao atingir o valor de remoção de fósforo de cerca de 6,5mg de fósforo por grama de coral. Ao observar a curva experimental gerada neste presente estudo, nota-se dois comportamentos diferentes.

É possível observar que entre os pontos de concentração 25mg/L e 98mg/L, houve um decaimento na inclinação da curva experimental, demonstrando uma diminuição da disponibilidade de sítios ativos. No entanto, após a concentração de equilíbrio de 98mg/L, a curva segue crescendo, indicando que o processo adsorptivo continua ocorrendo.

6.4.2 Comparação entre estudos utilizando alga calcária

As mesmas comparações podem ser realizadas entre os resultados obtidos neste estudo com resultados obtidos no estudo de Melo (2019) utilizando calcário marinho da espécie *Lithothamnium calcareum*, mais conhecida como alga calcária (Tabela 18).

Tabela 18 Parâmetros de Langmuir comparativo alga calcária

Parâmetros	Sm (mg/g)	Kl	R ²
Coral-Sol	22,41	0,002	0,9906
Alga Calcária	44,71	0,001	0,9908

Ao compararmos o valor do parâmetro “Sm” do coral-Sol encontrado de 22,42mg/g de coral no presente estudo com o valor de 44,71mg/g de alga proposto por Melo et al. (2019), observamos que o coral possui capacidade adsorptiva equivalente a cerca de metade do valor do mesmo parâmetros para a alga calcária.

A seguir é possível observar uma comparação entre parâmetros utilizados nos dois experimentos (Tabela 19)s:

Tabela 19 Parâmetros de Processo comparativo - alga calcária

Parâmetros de processo	Alga Calcária	Coral-Sol
Agitador	Wagner	Jarteste
Tempo de agitação	24h	24h
Escala adotada	10 mL	1 L
Tempo de centrifugação	10 min	20 min
Velocidade de centrifugação	3000rpm	2000rpm
Diâmetro da peneira	0,425mm	0,5mm

O experimento referenciado foi realizado em agitadores orbitais tipo Wagner em erlenmeyer de 10mL contendo 0,5g de adsorbato. Enquanto o presente estudo foi realizado utilizando ensaio de jarros com soluções de 1 L contendo 50g de adsorbato.

6.4.3 Comparação entre outros materiais adsorventes alternativos

Ao compararmos valores encontrados para capacidade adsorptivas de diferentes materiais para remoção de fósforo (Tabela 20), podemos observar que os resultados encontrados no presente estudo apresentam potencial competitivo e boa perspectiva para uma implementação comercial.

Tabela 20 Capacidade adsorptiva materiais alternativos. Fonte: a autora

Sm	Material	Fonte
31,74	Casca de ovo calcinada	PANAGIOTOU ET AL. (2018)
42,39	Lodo de ETA	WANG ET AL. (2016)
29,12	Lama vermelha	WANG ET AL. (2016)
44,71	Alga calcária	MELO ET. AL (2019)
7,06	Farelo de conchas de vôngole	MONACO (2012)
6,85	Coral-sol	VIANNA (2015)
22,41	Coral-sol	PRESENTE ESTUDO

6.4.4 Tempo de agitação

A fim de observar a influência do tempo de agitação sobre a eficiência do processo adsorptivo, foi coletada uma amostra após 3h e em seguida após 24h de agitação em um dos ensaios realizados, a fim de avaliar a necessidade de 24h de agitação e otimizar o processo em futuros estudos.

O gráfico abaixo (Figura 31) pode ilustrar o equilíbrio da adsorção sendo alcançado ao plotar o gráfico da Concentração no tempo zero, tempo de 3h e tempo de 24h de agitação:

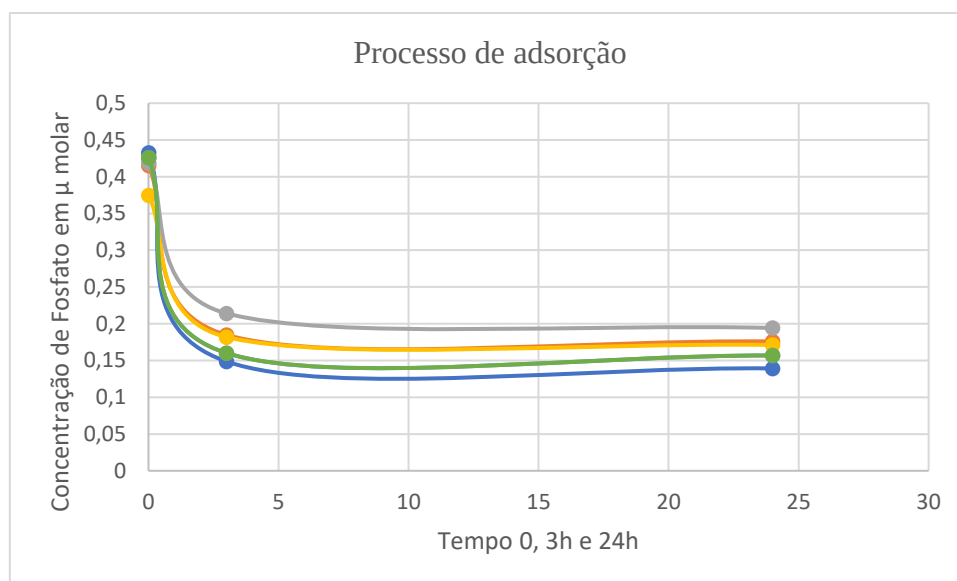


Figura 31 Equilíbrio da Adsorção x tempo de agitação

As 5 linhas do gráfico acima representam 5 ensaios cujas alíquotas foram coletadas no instante inicial da agitação, 3h depois do início e ao final de 24h. Os resultados são demonstrados na Tabela 21.

Tabela 21 Tempo de adsorção

Leitura/ tempo	0h	3h	24h	Eficiência em 3h	Eficiência em 24h
1	0,4324	0,1487	0,1392	66%	68%
2	0,4153	0,1848	0,1759	56%	58%
3	0,4187	0,2141	0,1942	49%	54%
4	0,3746	0,1819	0,1712	51%	54%
5	0,426	0,1601	0,1568	62%	63%

Os resultados apresentados na tabela demonstram um ganho de eficiência médio de apenas 2% no intervalo de 3h a 24h, o que é insignificante em escala industrial em virtude da falta de disponibilidade de tempo de contato em sistemas contínuos.

Em futuros ensaios sugere-se um ensaio cinético mais detalhado, variando 5 minutos, de 0 a 180 minutos para determinar o tempo ótimo de agitação e evitar-se desperdícios de tempo e energia no processo. O tempo de retenção de tanques de agitação em sistemas de tratamento contínuos de fluidos urbanos costuma ser em torno de 30 minutos de vido às altas vazões.

6.5 Viabilidade econômica para produção em larga escala

O presente estudo teve por objetivo encontrar um uso industrial para o esqueleto de coral-sol proveniente de procedimentos de remoção do bioinvasor de cascos de navio, e de costões rochosos da costa brasileira.

Por essa razão, concluída a parte experimental de laboratório, foram conduzidos estudos para a avaliar a possibilidade de o processo ser realizado em larga. Por esta razão, um fluxograma processo de produção do granulado de coral-sol foi proposto na Figura 32 abaixo, a fim de ser implementado em uma planta piloto em futuros estudo.

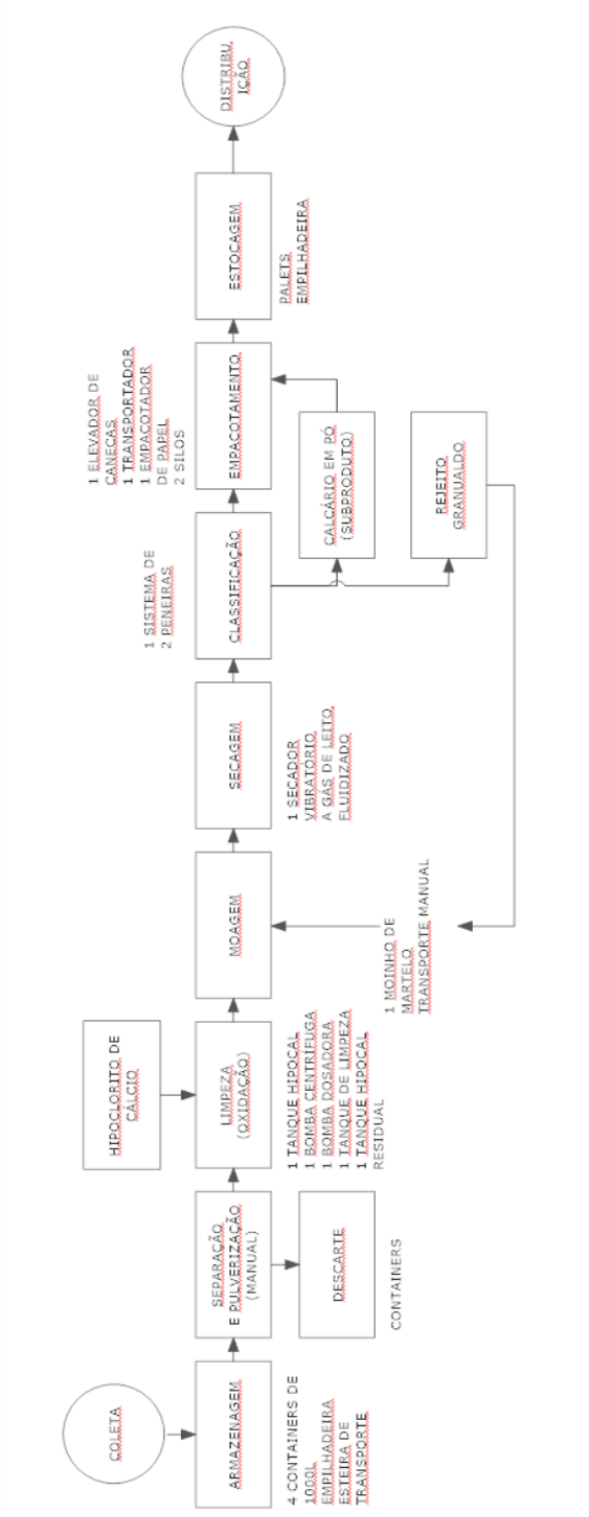


Figura 32 Fluxograma sugerido do processo de produção de granulado de coral-sol

A descrição do processo produtivo sugerido pode ser contemplada a seguir:

Coleta: a coleta seria realizada em cascos de navios e de costões rochosos, por mergulhadores previamente capacitados, promovendo renda para a população local. Após coletado, o material seria encaminhado para as instalações.

Separação e pulverização: chegando nas instalações, operador e auxiliar separarão outros materiais que eventualmente tenham sido coletados junto com o coral e alimentarão a pulverizadora, que quebrará os corais em espaços menores para o processo e pesarão a matéria separada.

Limpeza: em seguida, alimentarão os tanques de limpeza com os corais separados e pulverizados e adicionarão solução de hipoclorito de cálcio para oxidação da matéria orgânica. Para o manejo utilizarão o sistema de bags suportados por monovias instaladas no teto do galpão. A solução de lavagem pode ser reaproveitada ou descartada, de acordo com seu teor de cloro ativo medido localmente. As manobras de válvulas e bombas serão acionadas pelo operador.

Moagem: a solução limpa pode ser encaminhada, também por bags, após limpos, os corais podem ser encaminhados para o moinho de martelos, através de bags.

Secagem: na saída dos moinhos uma esteira transportadora encaminha o material para o forno vibratório de leito fluidizado para secar o material.

Classificação: uma vez seco o material seria encaminhado mecanicamente pelas peneiras classificadoras, onde o resíduo em pó pode ser separado em bags para venda de calcário em pó. E o resíduo de maior diâmetro pode ser separado em outro bag para retornar para o moinho. O material classificado no mesh adequado seria encaminhado para empacotadeira.

Empacotamento: o operador alimentaria os bags de produto classificado e o levará para a entrada dos funis da empacotadeira por meio do sistema de monovias e roldanas e a empacotadeira automatizada pesa, empacota e sela a embalagem. Os sacos embalados seriam empilhados no estoque pelo operador e ajudantes.

Distribuição: o pedido será encaminhado por meio de transportadoras terrestres até os clientes de todo o Brasil. Frete por conta do cliente.

Controle de qualidade: o principal controle de qualidade operacional seria realizado pelas peneiras classificadoras, adequando o diâmetro do granulado, bem como do forno vibratório, garantindo 100% a secagem do material. Estes controles podem ser automatizados verificados pelo operador e gerente de operações.

Por fim, após realização dos futuros estudos sugeridos acima, recomenda-se, validar este modelo de produção proposto e realizar estudos de viabilidade financeira para a comercialização do material em estudo.

Uma estimativa inicial de investimento e custo foi realizada no presente estudo, como apresentado abaixo:

De acordo com o fluxograma de processo inicial apresentado anteriormente, um levantamento de investimento em maquinário e obras para a planta de produção foi realizado.

Para este levantamento foram consultados engenheiros especialistas, no entanto, ainda é considerado uma estimativa inicial (Tabela 22).

Tabela 22 Estimativa Inicial de Investimento. Fonte: a autora

Investimento		
1- Maquinário	Especificação	valor
Tq Hipoclorito	CX dagua 1.000 l	R\$ 1.500,00
TQ Lavagem	diam 2m X 2 ixox	R\$ 1.500,00
TQ de rejeito	diam 2m X 2 ixox	R\$ 1.500,00
Mesa de separação	Transportadora 3m x 1m	R\$ 50.000,00
Troler 1 ton		R\$ 22.000,00
Moinho inox		R\$ 25.000,00
Forno Leito fluidizado		R\$ 85.000,00
Peneira		R\$ 50.000,00
Elevador	falta layout	R\$ 50.000,00
Silo		R\$ 15.000,00
Ensacadeira	automatizada	R\$ 39.000,00
Bomba dosadora		R\$ 5.000,00
Bombas de transferencia	2	R\$ 1.000,00
Exautor	1	R\$ 12.000,00
Ar cond. Escritório	1	R\$ 2.000,00
Mobiliário	1	R\$ 4.000,00
Chaminé	1	R\$ 5.000,00
Bags	6	R\$ 12.000,00
Empilhadeira	agromata	R\$ 15.000,00
Cilindros		R\$ 10.000,00
Compressor		R\$ 10.000,00
		R\$ 416.500,00
2- Obra		
Obras estruturas Metálicas		R\$ 150.000,00
Obras civil e elétrica + transformador		R\$ 180.000,00
		R\$ 330.000,00
		R\$ 746.500,00

Para obter uma estimativa mais precisa é necessário encontrar o local a ser instalada a planta e realizar uma avaliação estrutural, seguido de um layout final da planta e consultar orçamentos com empreiteiras e fornecedores de maquinário.

Uma alternativa ao investimento em planta de produção seria terceirizar a produção junto à firmação de parceiros produtores de granulado calcário de outras fontes.

Custo Operacional:

Para o custo operacional foram contabilizados custos com pessoal, encargos salariais e benefícios, custos estruturais, com embarcação, coleta e aluguel do galpão de produção, custos com produtos químicos e utilidades, que dizem respeito à energia, água e luz (Tabela 23):

Tabela 23 Estimativa Inicial de Custo. Fonte: a autora

Custo operacional Mensal	Quantidade	Valor unit	Valor Total	Encargos	Custo Total
1 - Pessoal				65%	
Operador	1	R\$ 3.200,00	R\$ 3.200,00	R\$ 2.080,00	R\$ 6.160,00
Ajudantes	1	R\$ 1.500,00	R\$ 1.500,00	R\$ 975,00	R\$ 2.887,50
socios	2	R\$ 7.000,00	R\$ 14.000,00	R\$ 1.680,00	R\$ 8.293,33
Benefícios saúde	4	R\$ 300,00	R\$ 1.200,00		R\$ 1.400,00
Vale Transporte	2	R\$ 242,00	R\$ 484,00		R\$ 564,67
Vale alimentação	4	R\$ 330,00	R\$ 1.320,00		R\$ 1.540,00
Mergulhadores autônomos	10	R\$ 6.000,00			R\$ 6.000,00
					R\$ 36.845,50
2 - Estrutura					
Embarcação	Aluguel	R\$ 1.000,00			
Transporte terrestre	Aluguel	R\$ 2.000,00			
Galpão	Aluguel	R\$ 4.000,00			
		R\$ 7.000,00			
3 - Utilidades					
Gás		R\$ 1.000,00			
Energia	36KWH*8*22	R\$ 2.000,00			
Água		R\$ 1.000,00			
		R\$ 4.000,00			
4 - Produto Químico					
Hipoclorito de Cálcio		R\$ 3.000,00			
		R\$ 3.000,00			
CUSTO OPERACIONAL TOTAL POR KG		R\$ 50.845,50			
CUSTO OPERACIONAL TOTAL POR KG		R\$ 5,08			

Pessoal: Foi considerado custo mensal com 2 sócios, que serão os gerentes Operacional e Comercial, um Operador de planta e um ajudante. Para estes foi considerado a contratação de um plano de saúde simples, e vale alimentação de R\$ 15 / dia, compatível com o custo de vida do município. Para o operador e ajudante, ainda foi considerado vale transporte referente a 2 passagens intermunicipais por dia, embora a ideia seja contratar pessoas locais, que possivelmente não necessitarão de vale transporte.

Foi considerado a utilização de serviços de mergulhadores autônomos, enquadrados como μ Empreendedores Individuais, sem vínculo empregatício, uma vez que a prestação de serviço será esporádica. Sendo assim, foi considerado um valor de diária de R\$ 120 por mergulhador, por 5 dias de serviço, considerando 3 a 3 horas e meia de coleta submersa, sem contar intervalos de superfície e deslocamento, totalizando 5 horas de trabalho por dia. Está sendo considerado que cada mergulhador em 3 horas consiga coletar de 100 a 200 kg de massa úmida de coral-sol.

Será necessário validar em laboratório quantos kg de massa úmida de coral serão necessários ser coletado para gerar 1kg de massa seca do produto produzido para afinar as estimativas em relação aos custos de coleta. A princípio estimasse que 1kg de massa úmida gera 0,5kg de massa seca.

Estrutura: Foi considerada a terceirização da embarcação e do serviço de marinharia necessário por um pacote de R\$ 1000 em 5 dias de saídas matinais. Além disso foi considerado R\$ 1000 mensais em média de transporte terrestre da matéria-prima. Este custo é variável, pois depende do local da coleta.

Foi considerado um valor de R\$ 4000 mensais com aluguel de galpão estrutural para a planta de produção.

Utilidades: Em relação a custos com eletricidade, os mesmos foram calculados através da potência estimada dos motores das máquinas operacionais multiplicados por um fator da ENEL. Lembrando que a planta somente operará durante o dia, por isso não necessitará de geradores internos para operar no horário de bandeira 2.

O gás utilizado no forno de leito fluidizado foi estimado de acordo com o dimensionamento do forno e o consumo de água utilizado somente no tanque de lavagem foi estimado de acordo com a tarifa da Prolagos, mas ainda precisam ser realizados experimentos laboratoriais para confirmar.

Produto químico: Este valor de custo de produto químico mensal, no caso hipoclorito de cálcio foi estimado a partir de experiências anteriores, no entanto, será necessário teste e otimização em laboratório para se chegar a um valor preciso.

É possível observar um custo de produção total de R\$ 5,08/ kg de produto produzido. Considerando um preço de mercado de R\$ 22,00, de acordo com pesquisas de mercado, e descontando os custos operacionais e IPI de 25% sobre a venda do produto, é possível trabalhar com uma margem de lucro de 52% chegando a R\$11,42 por kg de produto vendido. Será necessário vender 62 toneladas de produto para que o lucro pague o investimento feito, como vemos na Tabela 24.

Tabela 24 Resumo da estimativa de viabilidade financeira. Fonte: a autora

RESUMO	Valores
Capacidade da planta	500 Kg/dia seg a sex

Capacidade da planta	10 ton/mês
Custo por kg	R\$ 5,08
Imposto sobre venda do produto	25%
Preço de mercado por kg	R\$ 22,00
Lucro por kg	R\$ 11,42
Margem de lucro por kg	52%
Payback investimento em toneladas	65,4
Estimativa de receita venda máxima mensal	R\$ 220.000,00
Lucro mensal com venda máxima (10ton/mes)	R\$ 114.154,50
Estimativa de receita venda 50% capacidade	R\$ 110.000,00
Lucro mensal com venda 50% capacidade	R\$ 31.654,50
Estimativa receita com venda de 31% capacidade	R\$ 67.794,00
Lucro mensal com 31% da capacidade	R\$ 0,00
Payback venda máxima em meses	6,5
Payback venda 50% em meses	24

Com venda abaixo de 31% da capacidade o investimento nunca se pagará

O cálculo do *payback* considera o tempo em que o lucro das vendas, já retirando custo operacional e IPI, levaria para pagar o investimento realizado.

Esse *payback* pode acontecer, no melhor cenário, ou seja, vendendo o máximo da capacidade de produção da planta de 10 toneladas/mês, em 6 meses e meio a 1 ano, considerando um aumento no custo de coleta, necessidade de mais mergulhadores.

No caso de se vender 50% da capacidade produtiva, ainda trabalhando com lucro de R\$ 31.654 por mês e o investimento se paga em 24 meses. O que é considerado bastante promissor para uma indústria. Já o ponto de equilíbrio, ou seja, o ponto onde a receita somente cobre os custos, seria trabalhar com venda de 31% da capacidade produtiva, ou seja, cerca de 3 toneladas por mês.

Neste cenário, o investimento não se pagaria, pois não haveria lucro. É claro, que os custos com coleta diminuiriam, gerando uma mínima margem de lucro, que não foi considerada. Trabalhar com um cenário de venda de menos de 3 toneladas por mês significa trabalhar no prejuízo, uma vez que a start up não geraria nenhum lucro

No entanto, recomenda-se uma avaliação mais detalhada de viabilidade econômica para o processo de coleta, produção e distribuição do granulado adsorvente.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1 Continuação dos ensaios

Recomenda-se uma nova rodada de experimentos adsorptivos utilizando esqueleto de coral-sol, com menores intervalos de concentração nas faixas superiores a 10 mg/L de fósforo e avaliar o comportamento da curva nesta faixa de forma mais precisa e exata.

Sugere-se também, continuar o experimento aumentando a relação entre adsorbato e adsorvente, a fim de encontrar o ponto equilíbrio da adsorção, onde apesar do aumento da concentração inicial de fósforo, o valor de remoção de fósforo se mantém constante, gerando assim apenas aumento da concentração de equilíbrio da solução. Este valor constante de remoção de fósforo máximo deverá girar em torno do valor de 22,42 mg/g, tal qual encontrado no presente estudo.

7.2 Realizar ensaios utilizando efluentes reais

Recomenda-se para um futuro estudo a utilização de 4 tipos de efluentes reais nos ensaios:

1-Esgoto bruto

2-Esgoto tratado de ETE biológica terciária

3-Esgoto tratado de ETE físico-química

4-Lixiviado de aterro sanitário

7.3 Estudar a capacidade de redução de outros parâmetros de efluentes

Além do teor de fósforo, diversos parâmetros nocivos são controlados por órgãos ambientais no lançamento de efluentes tratados. O uso do coral-sol apresentou grande potencial de remoção de fósforo, e por isso sugere-se que seja estudada sua capacidade de remoção de outros nutrientes como Nitritos, Nitratos, Amônia, sólidos recalcitrantes, demanda química e biológica de oxigênio, surfactantes, e óleos e graxas.

7.4 Otimização do processo

Recomenda-se traçar um plano de experimentos a fim de otimizar o processo de adsorção, encontrar a menor razão possível entre adsorbato e adsorvente e melhor granulometria, para fornecer a eficiência de remoção de fósforo desejada, a fim de minimizar custos.

7.5 Análises morfológicas

Recomenda-se que sejam realizadas análises morfológicas dos grãos, a fim de compreender as características físico-químicas do material e confirmar hipóteses sugeridas pelo modelo experimental relacionadas a sua porosidade e composição.

Alguns exemplos de análises sugeridas seriam: Análise por Difractometria de Raio-X (DRX), análise por microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectrometria de Fluorescência de RX, análise granulométrica.

8 CONCLUSÕES

O coral-sol (*Tubastrea spp*) demonstrou sua capacidade adsortiva e potencial para ser utilizado no auxílio de tratamento de efluentes para remoção de Fósforo. A curva experimental do processo adsortivo do coral-sol traçada demonstra um processo adsortivo favorável e crescente comprovado pelos coeficientes de separação (*RI*) encontrados nos resultados.

O presente estudo nos forneceu uma estimativa de capacidade adsortiva máxima do coral-sol de 22,41mg de Fósforo por grama de esqueleto de coral moído a 0,5mm de diâmetro usando o modelo matemático de Langmuir. Foi possível observar que quanto maior a relação entre adsorbato e adsorvente utilizada maior era a remoção de fósforo, significando que o ponto de saturação do coral-sol não foi atingido.

O máximo valor de remoção de fósforo por grama de coral encontrado experimentalmente foi de 10,48mg/g, no entanto a curva neste ponto apresenta constante crescimento, sugerindo que os ensaios sejam continuados com crescentes concentrações de fósforo até se atingir a capacidade máxima do adsorvente estimada, que ocorrerá no ponto de saturação do material.

O modelo de Langmuir apresentou coeficiente de correlação superior a 0,99 enquanto o mesmo coeficiente para o modelo de Freundlich foi de 0,96, significando que o modelo de Langmuir melhor representou o processo adsortivo deste estudo. Conclui-se, portanto, que o granulado apresenta uma distribuição homogênea de sítios ativos na superfície do grão.

O modelo de Langmuir determina que o processo de adsorção que ocorre entre o Fósforo e o granulado de coral é predominantemente relacionado a interações de carga, de natureza física e não química.

De acordo com a classificação de Giles, existe a possibilidade de formação de multicamadas de adsorbato presente no adsorvente. Para confirmar esta hipótese outra bateria de ensaios deve ser realizada utilizando menores intervalos de concentração de fósforo para obtenção de uma curva isoterma mais preenchida e conseqüentemente mais precisa.

A eficiência do processo caiu levemente com o aumento da razão entre adsorbato e adsorvente, iniciando os ensaios com 72% de eficiência e terminando com 57%.

Conclui-se que o coral-sol (*Tubastrea spp*) comprovou sua capacidade adsortiva para remoção de fósforo e com isto, apresenta seu potencial para se tornar um produto biotecnológico utilizado no auxílio de tratamento de efluentes para remoção de Fósforo em larga escala.

A partir do estudo inicial de viabilidade econômica para uma produção e comercialização em larga escala apresentou um resultado atraente, onde o *payback* de 24 meses foi para o

negócio, se o mesmo atingir um volume de venda equivalente 50% da capacidade produtiva, o que equivale a uma venda de 250kg/dia útil de granulado de coral-sol (*Tubastrea spp*). O lucro estimado para este cenário é de R\$ 31.654 por mês. O presente estudo aponta, portanto, uma oportunidade de comercialização de um produto biotecnológico.

9 BIBLIOGRAFIA

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTE AQUAVIÁRIO - ANTAQ. **Relatório de Gestão**. [S.l.]. 2020.

ANDRADE, V. M. S. D. **Algas calcárias da região entremarés da costa brasileira: uma descrição qualitativa e quantitativa dos carbonatos**. Dissertação submetida ao programa de Pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.]. 2017.

ATKINS; PAULA, D. **Físico-química: Fundamentos**. [S.l.]: [s.n.], 2006.

BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. **184**, p. p. 746–752, 2010.

BACKES, J. F. Avaliação da eficiência de um sistema fossa séptica e filtro anaeróbio em escala piloto para o tratamento de efluente sanitário com a adição de papel higiênico como fonte de matéria orgânica, 2006.

BERRY; RICE; ROSS. **Physical Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], 1980.

BERTAZZOLI; PELEGRINI. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, 2002.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption—A review. v. 171, n. 3, p. 811–840. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. v. 168, n. 2, p. 493–504. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

BILA, D. M. **Aplicação de Processos Combinados no Tratamento do Chorume**. [S.l.]. 2000.

BRIGGS, J. C. Marine biogeography and ecology: invasions and introductions. **Journal of biogeography**, **34**, 2007. 193–198.

CAIRNS, S. *Tubastraea* Lesson 1830., 2000. Disponível em: <<https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=267930>>.

CALETTI, R. P. K.; OLIVEIRA, P. J.; NASCENTES, A. L. **Caracterização do lithothamnium e seu potencial na remoção de fósforo presente no lixiviado de aterro sanitário**. [S.l.]. 2016.

CALETTI; OLIVEIRA; NASCENTES. Caracterização do lithothamnium e seu potencial na remoção de fósforo presente no lixiviado de aterro sanitário, 2016.

CALOW, P.; PETTS, G. E. **The Rivers Handbook - Vol. 1**. Oxford, United Kingdom: Blackwell: [s.n.], 1992.

CASTRO, C. B.; PIRES, D. O. Brazilian coral reefs: what we already know and what is still missing.. **Bulletin of marine science**, v. **69**, n. **2**, p. p. 357–371, 2001.

CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA - CBIE, 19 Março 2019. Disponível em: <<https://cbie.com.br/artigos/quantas-plataformas-de-petroleo-temos-no-brasil/>>.

CESAR, P. Professor Paulo Cesar. **Portal de Estudos em Química**, 2010. Disponível em: <<https://www.profpc.com.br/>>.

CHEN, J. **Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation.** [S.l.]: [s.n.], 2007.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 357 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** [S.l.]. 2005.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 430 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA.** [S.l.]. 2011.

COUTINHO, R. A valiação crítica das bioinvasões por bioincrustação – a ressurgência , p. 11-18, 2016.

CREED, J. C.; OLIVEIRA, A. E. S.; PAULA, A. F. D. Cnidaria, scleractinia, tubastraea coccinea lesson, and tubastraea tagusensis wells, distribution extension. 2008. **Check list**, v. 4, n. 3, p. p. 297–300, 2008.

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

CUNHA, D. G. F. et al. Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005-2009), 2013.

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

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos - Volume 5.** [S.l.]: [s.n.], 2008.

DIAS, G. T. M. **Granulados bioclásticos – algas calcárias.** [S.l.]. 2000.

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

ECKENFELDER, J. W. W. **Principles of Water Quality Management.** 1 ed. Boston: [s.n.], 1980.

EDDY, M. A. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse.** [S.l.]: [s.n.], 1991.

FERREIRA, J. A. E. A. Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do estado do Rio de Janeiro. **congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental**, 21, 2001.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture. Part 1: World Review of Fisheries and Aquaculture.** [S.l.]: [s.n.], 2006.

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

GRUPO DE TRABALHO "CORAL-SOL". **Plano Setorial para os.** [S.l.]. 2017.

IBAMA; ICMBIO. **Coral-sol, Tubastraea spp. - Plano Nacional de Prevenção, Controle e Monitoramento no Brasil.** Brasília. 2020.

ICMBIO - MMA. **Diário Oficial da União, Ministério do Meio Ambiente, MMA, Estratégia Nacional para Espécies Exóticas Invasoras.** [S.l.]. 2018.

JUNIOR, T.; MARINHEIRO. Chorume de aterro não é esgoto – precisa de tratamento adequado. **Ambiente Legal**, 2018.

JUNIOR, T.; MARINHEIRO. Chorume de aterro não é esgoto – precisa de tratamento adequado. **Ambiente Legal**, 2018.

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

LAGE, L. E. C. **Processos hídricos aplicados ao tratamento do efluente de branqueamento da indústria de polpa e papel.** Teste de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 1998.

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

LAGES, B. G. et al. Proximity to competitors changes secondary metabolites of non-indigenous cup corals, *Tubastraea* spp., in the southwest Atlantic. *Marine Biology*, 159(7), p. 1551-1559, 2012.

LAMPARELLI, M. C. Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento, 2004.

LIN, Q. Phosphorus removal using ferric – calcium complex as precipitant: Parameters optimization and phosphorus-recycling potential. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. p. 230–235, 2015.

LITO, P.; ANICETO, J. P. S.; SILVA, C. M. **Removal of Anionic Pollutants from Waters and Wastewaters and Materials Perspective for Their Selective Sorption. Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 9, p. 6133–6155. [S.l.]: [s.n.], 2012.

MACRUZ. Avaliação do tratamento do chorume de aterro sanitário por processo de coagulação/floculação com o coagulante tanino e policloreto de alumínio (pac), 2015.

MCCABE, W. L.; HARRIOT, P.; SMITH., J. C. **Unit Operations of Chemical Engineering. 7a Ed.** New York: New York, 2005.

MCQUARRIE, D. A. **Physical Chemistry: A Molecular Approach.** [S.l.]: [s.n.], 1997.

MCQUARRIE; SIMON, J. D.; CHOI, J. *Physical Chemistry: A molecular approach*, 1997.

MELO, A. F. S. R. D. et al. **Recuperação de fósforo de águas residuárias via lithothamnium calcareum.** Congresso ABES. [S.l.]: [s.n.]. 2019.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse.** 3rd Edition. [S.l.]: [s.n.], 1991.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Informe Nacional – Espécies Exóticas Invasoras: Situação Brasileira. 24 páginas.** [S.l.]. 2006.

- MIRANDA, R. J.; CRUZ, I. C. . B. F. F. Effects of the alien coral *Tubastrea tagusensis* on native coral assemblages in a southwestern Atlantic coral reef.. **Marine Biology**, **63(3)**, p. 1-12, 2016.
- MIRANDA, T. et al. **Adsorção de fósforo por maerl (*lithothamnium calcareum*)**. [S.l.]. 2016.
- MONACO, P. A. V. L. Utilização do farelo de conchas de vôngole na adsorção de fósforo e como corretivo da acidez no solo. **Engenharia Agrícola**, v. **32**, n. **5**, p. 866–874, 2012.
- MORAIS, J. L. D.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional, 2006.
- MOTA, F. S. B.; SPERLING, M. V. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. ABES. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2009.
- MOURA, D. A. G. Remoção de Amônia por Arraste com Ar de , 2008.
- NASCIMENTO, R. F. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará**, **256p**, Fortaleza, 2014.
- NOGUEIRA, M. F. M. **Estudo do efeito da adição de material granulado bioclástico (*lithothamnium calcareum*) aplicado na remoção de carga orgânica e poluentes no tratamento de efluentes em biorreator aeróbio**. [S.l.]. 2019.
- PANAGIOTOU, E. Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. **Journal of Cleaner Production**, 2018.
- PERRY; CHILTON. **Chemical Engineering Handbook**. [S.l.]: [s.n.], 1972.
- PETERS, T. A. Purifications of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration. **Desalination**, v. **119**, 1998. 289-293.
- ROCHA, C. M. S. **Estudo químico de *lithothamnion* sp. E *halimeda* sp. no Nordeste brasileiro**. Tese de Doutorado submetida à Pósgraduação em Geologia, da Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2013.
- ROMAR-GASALLA. Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples, mussel shell, pine-sawdust, and on pyritic, granitic and waste materials. **Geoderma**, v. **280**, p. p. 8–13, 2016.
- SBPC. **Ciências do Mar - herança para o futuro**. [S.l.]. 2010.
- SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. [S.l.]. 2008. (93 f).
- SILVA, A. C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado, Rio de Janeiro, 2002.
- SMITH, V. H.; TILMAN, G. D.; NEKOLA, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. **Enviromental Pollution**, p. 179-196, 1999.

- SOUZA, L. G. D. Estudo da remoção de ânions de águas residuárias, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do tipo Mg-Al-CO₃. 2008. 132 f. **Universidade**, 2008.
- SPERLING, M. V. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1.** [S.l.]: DESA-UFMG, 2005.
- STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis.** [S.l.]: [s.n.], 1972.
- SU, Y. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. **Water research**, v. 47, n. 14, p. p. 5018–26, 2013.
- TAVARES. **Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta.** Rio de Janeiro. 2003.
- TAVARES. Tratamento de chorume: análise dos efluentes da evaporação forçada, 2011.
- TCHOBANOGLOUS, B. **Wastewater Engineering.** [S.l.]: [s.n.], 2003.
- TRATA BRASIL. tratabrasil. **Trata Brasil**, 2017. Disponível em: <<https://www.tratabrasil.org.br/>>.
- UNITED NATIONS - UNCTAD. **Review of Maritime Transport.** [S.l.]. 2017.
- VASQUES, R. A. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo.** Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.]. 2008. (153f).
- VEGLIÒ, F.; A.ESPOSITO; REVERBERI, A. P. Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 6, p. 953–961, 2003.
- VIANNA, M. T. G. **Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol: Equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processo.** Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2015.
- VITULE, J. R. S.; PRODOCIMO, V. Introdução de espécies não nativas e invasões biológicas. **Estud. Biol., Ambiente Divers**, 34(83), 2012. 225-237.
- VOHLA, C. et al. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands - A review. p. 70–89. **Ecological Engineering**. v. 37 (1), 2011.
- WANG, S. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies. v. 195, p. 666–672. **Chemosphere**, 2018.
- WANG, Y. Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric–alum water treatment residues. **Journal of Environmental Sciences**, v. 50, p. 79–86, 2016.
- WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, , p. p. 126–134, 2011.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 287, n. 1, p. p. 25–34, 2005.

ZEPEDA, V. **Algas calcárias: lucros em terra e vidas no fundo do oceano**. [S.l.]. 2018.