

UFRRJ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO

**Remoção de Fósforo Presente em Lixiviado de Aterro
Sanitário por Granulados Bioclásticos**

Rozileni Piont Kovsky Caletti

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE FÓSFORO PRESENTE EM LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO POR GRANULADOS BIOCLÁSTICOS**

ROZILENI PIONT KOVSKY CALETTI

Sob a Orientação do Professor
Alexandre Lioi Nascentes

e Coorientação do Professor
Paulo Jansen de Oliveira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente.

Seropédica, RJ
Julho de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C148r Caletti, Rozileni Piont Kovsky , 1979-
Remoção de Fósforo Presente em Lixiviado de Aterro
Sanitário por Granulados Bioclásticos / Rozileni
Piont Kovsky Caletti. - 2017.
80 f.

Orientador: Alexandre Lioi Nascentes.
Coorientador: Paulo Jansen de Oliveira.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Agrícola e Ambiental, 2017.

1. *Lithothamnium*. 2. Fósforo dissolvido. 3.
Chorume. I. Nascentes, Alexandre Lioi, 1976-, orient.
II. Oliveira, Paulo Jansen de , 1965-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e
Ambiental. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E
AMBIENTAL

ROZILENI PIONT KOVSKY CALETTI

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/07/2017.



Alexandre Lioi Nascentes. (Dr.) UFRRJ
(Orientador)



Leonardo Duarte Batista da Silva. (Dr.) UFRRJ



Diego Macedo Veneu. (Dr.) USS

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a toda energia positiva que se fez presente nessa missão.

Minha mãe Terezinha, obrigada pela vida! Ao meu avô André e meu sobrinho Daniel, agradeço por fazerem parte da minha vida.

Ao meu namorado e companheiro de todas as horas, Marcos Jorge, obrigada por ajudar e cuidar de mim. Isso é amor!

Aos meus amigos, Tiquinha, Tuca, Tico e Teca agradeço por todo amor, carinho e diversão, mesmo nos dias mais cansativos. Aos amigos e afilhados que há muito tempo não vejo, agradeço por não me abandonarem. Sinto saudades!

Ao meu orientador Prof. Alexandre Lioi agradeço pelo respeito, confiança, por me dar liberdade para criar demonstrando sempre compreensão e apoio, além de ter sido sempre tão educado. Missão cumprida!

Ao meu coorientador Paulo Jansen, agradeço pela disponibilidade e por cada palavra. Não é simples, mas vale a pena o esforço!

Ao professor Leonardo Duarte, agradeço pela sensibilidade em perceber o que eu buscava nesse curso e proporcionar as mudanças necessárias. Sou e serei sempre grata por sua compreensão e confiança depositadas em mim.

Mayara Leal e João Brack, recebam minha gratidão e afeto. Estamos vivos! Parceria, determinação, café, quentinhas e músicas relaxantes para trabalhar, proporcionaram suavidade aos dias no laboratório. João, as diluições nunca mais serão as mesmas, obrigada! Mayara, tomar chuva para que eu não me molhasse sozinha fez-me acreditar mais na compaixão do ser humano. Obrigada por ir até o fim dos trabalhos!

Agradeço à empresa Algarea Mineração S/A por ceder gentilmente as amostras de *Lithothamnium* para análise.

À todos do CETEM/RJ, especialmente ao Arnaldo Alcover e Marisa Monte, agradeço pela gentileza e concessão de diversos equipamentos para a realização de análises tão valiosas à pesquisa.

À todos do laboratório de química Agrícola/EMBRAPA/RJ e aos professores Emerson Pontes e Leandro Azevedo, agradeço por fornecerem os incontáveis litros de água Milli-Q®.

Aos professores Fernando Carneiro, Mário Geraldo e Ormino Gamallo, agradeço por fornecerem equipamentos e análises imprescindíveis à conclusão desse trabalho.

À professora Carolina Fioravante e ao Orlando Huertas, agradeço pela colaboração com softwares e estatística.

Para a professora Fabíola Cunha, digo que o ato de estender uma mão pode mudar uma história. Obrigada por me apresentar quem viria a ser parte da minha equipe de orientação.

Ao Comitê Guandu/AGEVAP, agradeço pelo apoio financeiro fundamental à pesquisa.

Agradeço a todos que cederam seu tempo, ouvidos, palavras, sorrisos e tornaram os dias mais leves.

RESUMO

CALETTI, Rozileni Piont Kovsky. **Remoção de Fósforo Presente em Lixiviado de Aterro Sanitário por Granulados Bioclásticos**. 2017. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Resíduos sólidos dispostos em aterros sanitários ao decomporem produzem um líquido com alto potencial poluidor, o lixiviado, que contém fósforo e precisa ser tratado. O granulado bioclástico constituído por *Lithothamnium* possui características que determinam sua aptidão para remover fósforo de lixiviado de aterros sanitários e o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência desse processo. Foi realizada a caracterização do *Lithothamnium* por análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva, fluorescência de raios x, espectroscopia de infravermelho, difração de raios x, espectroscopia Raman, determinação de umidade, análise termogravimétrica e de área superficial BET, determinação do potencial zeta e do ponto isoelétrico. 94% da massa do *Lithothamnium* ficaram retidas na faixa de 0,212 mm a 0,850 mm, com predominância em 0,300 mm. Seus grânulos são aglomerados sólidos com formas irregulares, sulcos entre elevações e diversos fragmentos superficiais. A composição é diversificada pela presença de ferro, sódio, alumínio, cloro, magnésio, oxigênio e silício, com predominância de cálcio, que ligado ao carbonato forma o carbonato de cálcio, como calcita. O *Lithothamnium* absorve pouca umidade e é calcinado em 1058,15 K (785°C). Sua área superficial é formada por poros largos e rasos. A isoterma obtida de acordo com a classificação de BET é do tipo III. Na faixa de pH entre 11,0 e 3,3 o potencial zeta foi negativo e entre 2,6 a 2,3, positivo. Um ensaio feito em batelada e em bancada, de remoção de fósforo por *Lithothamnium*, ocorreu durante 1455 minutos na presença de três soluções padrão de KH_2PO_4 , com concentrações iniciais de fósforo de 1,4, 12,3 e 152,6 mg.L^{-1} , respectivamente; a massa de *Lithothamnium* foi fixada em 40g por litro de solução. Todas as soluções analisadas tenderam ao equilíbrio e naquela de menor concentração de fósforo a eficiência de remoção foi de 100%; onde tinha 12,3 mg.L^{-1} de fósforo foi de 91% e com 152,6 mg.L^{-1} foi de 83%. No ensaio feito em bancada e em bancada durante 1455 minutos, de remoção de fósforo por *Lithothamnium* em lixiviado de aterro sanitário, a massa de *Lithothamnium* variou em 1, 5, 10, 20, 30 e 40g. O decaimento da concentração de fósforo em solução ocorreu gradativamente ao longo do tempo. O aumento da massa de *Lithothamnium* contribuiu para o aumento da eficiência de remoção de fósforo do lixiviado alcançando 81,5% de eficiência onde a massa era de 40 g. Neste ensaio, o ajuste ao modelo de Langmuir foi mais efetivo que ao de Freundlich. Todos os dados obtidos experimentalmente foram avaliados por análise de regressão e ajustados ao modelo de regressão não linear *Sigmoidal*, *Logistic*, 3 parâmetros, apresentando normalidade e homogeneidade, com significância estatística. A eficiência de remoção de fósforo foi menor no ensaio contendo lixiviado do que nas soluções de KH_2PO_4 , devido à presença de íons competidores no lixiviado. Constatou-se que um composto a base de fosfato de cálcio é resultante da interação entre o fósforo e o *Lithothamnium* e que este é indicado para ser usado como material alternativo no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Palavras-chave: *Lithothamnium*. Fósforo dissolvido. Chorume.

ABSTRACT

CALETTI, Rozileni Piont Kovsky. **Removal of Phosphorus Present in Sanitary Landfill Leach by Bioclastic Granules**. 2017. 80 p. Dissertation (Master's Degree in Agricultural and Environmental Engineering). Institute of Technology, Department of Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Solid waste disposed in sanitary landfills when decomposed produces a liquid with high polluting potential, the leachate, which contains phosphorus and needs to be treated. Bioclastic granulate constituted by *Lithothamnium* have characteristics that determine their ability to removal of landfill leachate phosphorus and the objective of this work was to evaluate the efficiency of this process. *Lithothamnium* characterization was performed by granulometric analysis, scanning electron microscopy with dispersive energy spectroscopy, x-ray fluorescence, infrared spectroscopy, x-ray diffraction, Raman spectroscopy, humidity determination, thermogravimetric and BET surface area analysis, determination the zeta potential and the isoelectric point. 94% of the *Lithothamnium* mass was retained in the range of 0.212 mm to 0.850 mm, predominantly at 0.300 mm. It is granules are solid agglomerates with irregular shapes, grooves between elevations and various surface fragments. The composition is diversified by the presence of iron, sodium, aluminum, chlorine, magnesium, oxygen and silicon, with a predominance of calcium, which is bound to the carbonate to form calcium carbonate, such as calcite. *Lithothamnium* absorbs little humidity and is calcined at 1058.15 K (785 ° C). Its surface area is formed by wide and shallow pores. The isotherm obtained according to the BET classification is type III. In the pH range between 11.0 and 3.3 the zeta potential was negative and between 2.6 and 2.3, positive. An assay made in batch and bench, of phosphorus removal by *Lithothamnium*, occurred for 1455 minutes in the presence of three standard solutions of KH_2PO_4 , with initial phosphorus concentrations of 1.4, 12.3 and 152.6 mg.L^{-1} , respectively; the *Lithothamnium* mass was fixed at 40 g per liter of solution. All the analyzed solutions tended to balance and in that of lower phosphorus concentration the removal efficiency was 100%; where it had 12.3 mg.L^{-1} of phosphorus was 91% and with 152.6 mg.L^{-1} was 83%. In the assay made in batch and bench for 1455 minutes, of phosphorus removal by *Lithothamnium* in landfill leachate, *Lithothamnium* mass varied in 1, 5, 10, 20, 30 and 40g. The decay of the phosphorus concentration in solution occurred gradually over time. The increase of the *Lithothamnium* mass contributed to the increase of the phosphorus removal efficiency of the leachate reaching 81.5% efficiency where the mass was 40 g. In this assay, the fit to the Langmuir model was more effective than the Freundlich model. All the experimental data were evaluated by regression analysis and adjusted to the Sigmoidal nonlinear regression model, Logistic, 3 parameters, presenting normality and homogeneity, with statistical significance. The phosphorus removal efficiency was lower in the leachate containing assay than in the KH_2PO_4 solutions, due to the presence of competing ions in the leachate. It has been found that a calcium phosphate based compound is the result of the interaction between phosphorus and *Lithothamnium* and that it is indicated to be used as an alternative material in the treatment of landfill leachate.

Keywords: *Lithothamnium*. Phosphorus dissolved. Leachate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rodolito de <i>Lithothamnium calcareum</i> . Fonte: Algarea Mineração S/A (2016).....	8
Figura 2 - Classificação de isotermas proposta por Brunauer, Emmet and Teller. Fonte: Soares (2002).....	16
Figura 3 - Fluxograma das análises realizadas.	17
Figura 4 - Ensaio de remoção de fósforo presente em solução padrão de KH_2PO_4 , por <i>Lithothamnium</i>	22
Figura 5 - Região Hidrográfica II (RH II), do estado do Rio de Janeiro/Brasil. Fonte: Comitê da Bacia Hidrográfica do Guandu (2013).	23
Figura 6 - Localização do CTR Rio, em Seropédica. Fonte: Ciclus (2016).	24
Figura 7 - Vista aérea da Estação de Tratamento de Lixiviado do CTR-Rio. Fonte: CTR – Rio (2016).....	24
Figura 8 - Lixiviado bruto do CTR Rio. A) Tanque receptor. B) Coleta. C) Armazenamento.	25
Figura 9 - Ensaio de sorção com lixiviado e <i>Lithothamnium</i>	26
Figura 10 - Porcentagem mássica de <i>Lithothamnium</i> retida em peneiras granulométricas. ...	27
Figura 11 - Curva granulométrica do <i>Lithothamnium calcareum</i>	28
Figura 12 - Morfologia do <i>Lithothamnium</i> identificada em MEV. A) Micrografia com resolução de 1mm e ampliada 100 x de variados grânulos de <i>Lithothamnium</i> sobre o meio suporte. B) Imagem de parte de um grânulo de <i>Lithothamnium</i> com resolução de 100 μm e ampliação de 1000 x.	28
Figura 13 – Espectro composicional do <i>Lithothamnium</i> analisado em EDS.	29
Figura 14 - Área superficial do <i>Lithothamnium</i> identificada em MEV com representação nos pontos 1 e 2. Imagem ampliada 800 x, com resolução de 100 μm	29
Figura 15 - Espectro composicional do <i>Lithothamnium</i> analisado por EDS. 1) Espectro composicional da área 1. 2) Espectro composicional da área 2.	30
Figura 16 – <i>Lithothamnium</i> com granulometria $<0,075$ mm analisado em MEV, com resolução de 300 μm e ampliada 100 x.	31
Figura 17 - Espectro composicional do <i>Lithothamnium</i> com granulometria $<0,075$ mm.	31
Figura 18 - Espectro de IV do <i>Lithothamnium</i>	33
Figura 19 - Difrátograma do <i>Lithothamnium</i>	33
Figura 20 - Espectro de Raman do <i>Lithothamnium</i>	34
Figura 21 - Espectro de Raman do <i>Lithothamnium</i> comparado ao espectro de CaCO_3	34
Figura 22 - Espectro de Raman do <i>Lithothamnium</i> pulverizado	35
Figura 23 - Análise termogravimétrica do <i>Lithothamnium</i>	36
Figura 24 – Adsorção física no <i>Lithothamnium</i> utilizando nitrogênio como adsorvato.	38
Figura 25 - Potencial zeta do <i>Lithothamnium</i> sob variação de pH.	38
Figura 26 - Efeito da concentração de fósforo dissolvido sobre 40 g de <i>Lithothamnium</i> em <i>Jar Test</i> , com desvio padrão. A) Concentração inicial de fósforo dissolvido: 1,4 mg.L^{-1} ; B) Concentração inicial de fósforo dissolvido: 12,3 mg.L^{-1} ; C) Concentração inicial de fósforo dissolvido: 152,6 mg.L^{-1}	40
Figura 27 - Comparação entre os efeitos da concentração de fósforo sobre o <i>Lithothamnium</i>	41
Figura 28 - Variação de pH durante a remoção de fósforo por <i>Lithothamnium</i> , das soluções de KH_2PO_4 contendo inicialmente 1,4 mg.L^{-1} , 12,3 mg.L^{-1} e 152,6 mg.L^{-1} de P.	42
Figura 29 - Variação de pH durante a remoção de fósforo por <i>Lithothamnium</i> , das soluções de KH_2PO_4 contendo inicialmente 1,4 mg.L^{-1} , 12,3 mg.L^{-1} e 152,6 mg.L^{-1} de P e do <i>Lithothamnium</i> em água Milli-Q®.	43

Figura 30 - Variação da condutividade durante a remoção de fósforo por <i>Lithothamnium</i> , das soluções de KH_2PO_4 contendo inicialmente 1,4 mg.L^{-1} , 12,3 mg.L^{-1} e 152,6 mg.L^{-1} de P.	44
Figura 31 - Variação de condutividade durante a remoção de fósforo por <i>Lithothamnium</i> , das soluções de KH_2PO_4 contendo inicialmente 1,4 mg.L^{-1} , 12,3 mg.L^{-1} e 152,6 mg.L^{-1} de P e do <i>Lithothamnium</i> em água Milli-Q®.	44
Figura 32 - Variação da turbidez durante a remoção de fósforo por <i>Lithothamnium</i> , das soluções de KH_2PO_4 contendo inicialmente 1,4 mg.L^{-1} , 12,3 mg.L^{-1} e 152,6 mg.L^{-1} de P.	45
Figura 33 - Remoção de fósforo de lixiviado de aterro sanitário por diferentes massas de <i>Lithothamnium</i> , com desvio padrão. A) 1 g de <i>Lithothamnium</i> ; B) 5g de <i>Lithothamnium</i> ; C) 10 g de <i>Lithothamnium</i> ; D) 20 g de <i>Lithothamnium</i> ; E) 30 g de <i>Lithothamnium</i> e F) 40g de <i>Lithothamnium</i>	46
Figura 34 - Comparação entre o efeito das massas de <i>Lithothamnium</i> na remoção de fósforo presente no lixiviado de aterro sanitário.	47
Figura 35 - Comportamento de parâmetros físico-químicos durante a remoção de fósforo do lixiviado por 40 g de <i>Lithothamnium</i> . A) Variação de pH; B) Variação de condutividade; e C) Variação de Turbidez.	50
Figura 36 - Isoterma de Langmuir referente ao ensaio de remoção de fósforo do lixiviado por <i>Lithothamnium</i>	50
Figura 37 - Isoterma de Freundlich referente ao ensaio de remoção de fósforo do lixiviado por <i>Lithothamnium</i>	51
Figura 38 - Influência de íons presentes no lixiviado de aterro sanitário durante a remoção de fósforo pelo <i>Lithothamnium</i>	52
Figura 39 - Comparação entre espectros de IV do <i>Lithothamnium</i> , antes e após tratamentos com soluções de KH_2PO_4 contendo 1,4 mg.L^{-1} , 12,3 mg.L^{-1} e 152,6 mg.L^{-1} de P.	53
Figura 40 - Comparação entre espectros de IV do <i>Lithothamnium</i> , antes e após tratamentos (1, 20 e 40 g) com lixiviado.	53
Figura 41 - Comparação entre difratogramas do <i>Lithothamnium</i> , antes e após tratamentos. A) <i>Lithothamnium</i> de referência; B) Produto da sorção entre 40 g de <i>Lithothamnium</i> e 1L de lixiviado e C) Produto da sorção entre 40 g de <i>Lithothamnium</i> e solução padrão de KH_2PO_4 , contendo 12,3 mg.L^{-1} de P.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do lixiviado de aterro sanitário em função do local e idade do aterro.	5
Tabela 2 - Características do lixiviado produzido no CTR Rio, situado em Seropédica/RJ.....	5
Tabela 3 - Classificação para as rochas carbonáticas cálcio-magnesianas.	10
Tabela 4 - Principais produtores de CaO no mundo em 2015.....	10
Tabela 5 - Ensaio de distribuição granulométrica do <i>Lithothamnium</i>	27
Tabela 6 - Teor de óxidos do <i>Lithothamnium</i> obtidos em espectrometria por fluorescência de raio-x.	32
Tabela 7 - Variação mássica do <i>Lithothamnium</i> sob aquecimento.....	35
Tabela 8 - Análise da área superficial, volume e tamanho de poro do <i>Lithothamnium</i> sem calcinação.	37
Tabela 9 - Eficiência na remoção de fósforo das soluções de KH_2PO_4 por <i>Lithothamnium</i> . .	41
Tabela 10 - Ajuste das curvas de regressão não linear <i>Logistic Sigmoidal</i> com 3 parâmetros, aplicadas ao ensaio realizado entre 40 g de <i>Lithothamnium</i> e soluções contendo 1,4, 12,3 e 152,6 mg.L^{-1} de fósforo.....	42
Tabela 11 - Eficiência na remoção do fósforo presente em lixiviado de aterro sanitário por <i>Lithothamnium</i>	47
Tabela 12 - Ajuste das curvas de regressão não linear <i>Logistic Sigmoidal</i> com 3 parâmetros, aplicadas ao ensaio de remoção de fósforo entre 1, 5, 10, 20, 30 e 40 g de <i>Lithothamnium</i> e 1 L de lixiviado.....	48
Tabela 13 - Parâmetros da isoterma de Langmuir.	50
Tabela 14 - Parâmetros da isoterma de Freundlich.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades do calcário dolomítico continental e do calcário marinho.	11
Quadro 2 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.	14
Quadro 3 - Metodologias adotadas para determinação dos parâmetros pH, condutividade, turbidez e temperatura.	22

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral	2
2.2 Objetivos Específicos	2
3 REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1 Resíduos Sólidos	3
3.2 Aterro Sanitário de RSU	3
3.3 Lixiviado de Aterro Sanitário	4
3.3.1 Geração de lixiviado	4
3.3.2 Características do lixiviado	4
3.3.3 Impacto ambiental	6
3.3.4 Tratamento de lixiviado de aterro sanitário	6
3.4 <i>Lithothamnium calcareum</i>	7
3.4.1 Ocorrência e exploração	7
3.4.2 Aplicações	9
3.4.3 Composição	9
3.4.4 Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	9
3.4.5 Avaliação dos custos de utilização e viabilidade de aplicação	11
3.4.6 Caracterização mineralógica	12
3.5 Mecanismos de Remoção de Fósforo	13
3.5.1 Adsorção	13
3.5.1.1 Adsorção física (Fisissorção)	13
3.5.1.2 Adsorção química (Quimissorção)	14
3.5.2 Troca iônica	14
3.5.3 Precipitação química	14
3.6 Sorção e Parâmetros de Influência	14
3.7 Estudo no Equilíbrio	15
3.7.1 Classificação de isotermas	15
3.7.2 Modelagem de isotermas de adsorção	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 Caracterização do <i>Lithothamnium</i>	18
4.1.1 Análise granulométrica	18
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com EDS	18
4.1.3 Fluorescência de raios x (EFRX)	18
4.1.4 Espectroscopia no infravermelho (IV)	19
4.1.5 Difratomia de raios x (DR X)	19
4.1.6 Espectroscopia Raman (ER)	19
4.1.7 Determinação de umidade	19
4.1.8 Termogravimetria (TGA)	20
4.1.9 Análise de área superficial	20
4.1.10 Medições de potencial zeta (PZ) e Ponto isoelétrico (PIE)	20
4.2 Comportamento do pH e condutividade do <i>Lithothamnium</i> em água Milli-Q®	21
4.3 Ensaios de Remoção de Fósforo por <i>Lithothamnium</i>	21
4.3.1 Ensaio de remoção do fósforo presente em soluções padrão de KH ₂ PO ₄	21
4.3.1.1 Preparo das soluções padrão de KH ₂ PO ₄	21

4.3.1.2 <i>Jar Test</i> contendo soluções padrão de KH_2PO_4 e <i>Lithothamnium</i>	21
4.3.1.3 Análise das alíquotas coletadas	22
4.3.1.4 Determinação de fósforo dissolvido	22
4.3.2 Ensaio de remoção do fósforo presente em lixiviado de aterro sanitário	23
4.3.2.1 Caracterização da área de coleta e amostragem de lixiviado	23
4.3.2.2 Caracterização do lixiviado de aterro sanitário	25
4.3.2.3 <i>Jar Test</i> contendo lixiviado de aterro sanitário e <i>Lithothamnium</i>	25
4.3.2.4 Análise das alíquotas coletadas	26
4.3.2.5 Determinação de fósforo dissolvido	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 <i>Lithothamnium calcareum</i>	27
5.1.1 Tamanho de partículas	27
5.1.2 Morfologia e composição elementar	28
5.1.3 Teor de óxidos	32
5.1.4 Identidade mineralógica	32
5.1.5 Aspectos estruturais	33
5.1.6 Variação mássica sob aquecimento	35
5.1.7 Área superficial e porosidade	36
5.1.8 Carga superficial	38
5.2 Ensaio de Remoção de Fósforo por <i>Lithothamnium</i>	39
5.2.1 Influência da concentração de fósforo sobre o <i>Lithothamnium</i>	39
5.2.1.1 Análise estatística	41
5.2.1.2 Variação do pH, condutividade elétrica, temperatura e turbidez	42
5.2.2 Influência da massa de <i>Lithothamnium</i> sobre o lixiviado de aterro sanitário	45
5.2.2.1 Análise estatística	47
5.2.2.3 Variação do pH, condutividade elétrica, temperatura e turbidez	48
5.3 Isotermas de adsorção	50
5.4 Influência de íons que competem com o fósforo	52
5.5 Pós- tratamento do <i>Lithothamnium</i>	52
6 CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
ANEXO	67
Anexo I - Área superficial, volume e tamanho de poro do <i>Lithothamnium</i>	67

1 INTRODUÇÃO

O consumo de bens e de recursos naturais para suprir demandas de crescimento populacional e industrial conduz ao aumento da geração de resíduos sólidos. No Brasil, o aterro sanitário é considerado a forma mais viável de realizar a disposição final desse material, pois consiste em uma técnica de engenharia adequada para disposição de rejeitos no solo sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais.

Em 2011 foi implantado em Seropédica, município do estado do Rio de Janeiro, o Centro de Tratamento de Resíduos (CTR Rio) de Seropédica. As 10 mil toneladas de resíduos dispostos diariamente nas células do aterro sanitário sofrem decomposição e geram aproximadamente 500 m³ por dia de um efluente de alto potencial poluidor, o lixiviado.

Ao percolar a massa aterrada, o lixiviado arrasta compostos que podem estar dissolvidos ou em suspensão. Sendo assim, sua composição pode apresentar elevada carga de matéria orgânica dissolvida, nitrogênio amoniacal, carbonatos, cloretos, sulfatos, metais pesados e xenobióticos, além de fósforo. Devido à presença de substâncias químicas de alta toxicidade e variabilidade de componentes o lixiviado possui característica recalcitrante, o que dificulta o seu tratamento.

Diante da necessidade de preservação dos mananciais e do solo e os cuidados com a saúde pública, padrões e normas restritivas têm sido regulamentados por órgãos ambientais no que se refere ao lançamento de efluentes. Caso não seja coletado e tratado adequadamente, os impactos ambientais provocados pela destinação final irregular de lixiviado podem estender-se para a população, por meio da poluição e contaminação do solo, de águas superficiais e subterrâneas provocando inclusive a eutrofização de corpos hídricos.

Em aterros sanitários, o lixiviado é coletado e direcionado para uma Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL) onde o tratamento é realizado empregando diversos processos dentre eles os biológicos, físico-químicos e sistemas naturais de tratamento, como *wetlands* construídos. Embora existam vários processos já consagrados para o tratamento do lixiviado, ainda observa-se uma carência de alternativas para as diversas fases que o compõe. Por isso, a busca por novos materiais, processos e tecnologias versáteis que ampliem e melhorem o nível de tratamento desse efluente é uma demanda atual.

Nesse trabalho foram analisadas as características físico-químicas do granulado bioclástico constituído por *Lithothamnium calcareum*, a fim de verificar sua possível aplicação no tratamento do lixiviado, especialmente para a remoção de fósforo. O sedimento marinho é constituído principalmente por alga mineralizada e apresenta composição variada, com predominância de carbonato de cálcio (CaCO₃). Essa característica é determinante na interação entre o *Lithothamnium* e o fósforo.

Para elucidar as demais características peculiares ao *Lithothamnium*, na primeira etapa do estudo foi realizada uma ampla caracterização desse material utilizando técnicas variadas: análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva, fluorescência de raios x, espectroscopia de infravermelho, difração de raios x, espectroscopia Raman, determinação de umidade, análise termogravimétrica e de área superficial BET, determinação do potencial zeta e do ponto isoelétrico. Na segunda etapa do estudo foram realizados ensaios em *jar test*, de remoção de fósforo presente em soluções de fosfato monobásico de potássio e lixiviado de aterro sanitário, por *Lithothamnium*.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do *Lithothamnium calcareum* como um material alternativo a ser empregado no tratamento de soluções aquosas e lixiviado de aterro sanitário para remoção de fósforo.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o *Lithothamnium* utilizando diferentes técnicas e equipamentos a fim de elucidar suas características físico-químicas;
- avaliar a remoção de fósforo em solução de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) contendo diferentes concentrações, por massa fixa de *Lithothamnium*;
- avaliar a remoção de fósforo em lixiviado de aterro sanitário por diferentes quantidades mássicas de *Lithothamnium*;
- comparar as eficiências de remoção de fósforo na solução de KH_2PO_4 e em lixiviado de aterro sanitário;
- determinar as isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a interação entre *Lithothamnium* e lixiviado de aterro sanitário; e
- avaliar o comportamento do pH, condutividade, turbidez e temperatura durante os ensaios de remoção de fósforo por *Lithothamnium*.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Resíduos Sólidos

Segundo Campos e Tavares (2012), a geração *per capita* e a caracterização dos resíduos sólidos se relacionam com o desenvolvimento econômico de um país, o poder aquisitivo e com o correspondente consumo da população. Ainda em seu estudo, há informações de que no Brasil o modelo atual de desenvolvimento pressupõe o decréscimo do número de habitantes e o crescimento da renda da população, do consumo e da consequente geração de resíduos sólidos.

Há diversidade e complexidade quanto a composição desses resíduos e Costa et al. (2012) afirmam que em famílias onde o poder aquisitivo e grau instrucional são elevados, há maior geração de material com potencial reciclável. Já nos setores onde a maioria das famílias possui uma baixa renda familiar e nível educacional, há maior presença de matéria orgânica. A Lei nº 12.305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), recomenda que sejam priorizadas a reciclagem, reutilização e a redução dos resíduos sólidos urbanos (RSU), bem como a compostagem da fração orgânica (BRASIL, 2010).

Em 2015 a população brasileira, de aproximadamente 204 milhões de habitantes (IBGE, 2015), gerou 79,9 milhões de toneladas de RSU, enquanto no ano anterior o montante gerado foi de 72,5 milhões de toneladas, conforme informado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2015). Ainda de acordo com essa referência, o índice de cobertura de coleta neste ano foi de 90,8% para o país e houve aumento no índice de disposição adequada de RSU em 2015 em relação ao ano anterior, embora apenas 58,7% do material coletado tenha chegado aos aterros sanitários. Uma parcela de 41,3% do material coletado foi enviada para destinação inadequada, em lixões ou aterros controlados.

3.2 Aterro Sanitário de RSU

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1992), o aterro sanitário consiste em uma técnica de engenharia adequada para disposição de rejeitos no solo sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Em funcionamento desde 2011 o CTR Rio, situado em Seropédica/RJ/Brasil, recebe diariamente cerca de 10 mil toneladas de resíduos sólidos classe IIA - não inertes, provenientes de diversos municípios do estado do Rio de Janeiro (SERB, 2017).

Para Santos (2010), o aterro sanitário no Brasil é a opção mais viável, tanto do ponto de vista técnico como econômico. O autor ainda afirma que durante o primeiro estágio predomina uma fase curta, onde ocorre a decomposição aeróbia da massa aterrada em função do oxigênio presente na massa de resíduos, sob temperatura acima da ambiente e são esperadas altas concentrações de sais dissolvidos, bem como formação de gás carbônico.

Qasim e Chiang (1994) e Lo (1996) relatam que no segundo estágio, de degradação anaeróbia acetogênica, as bactérias facultativas anaeróbias atuam convertendo o material orgânico particulado em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Estes são absorvidos por bactérias fermentativas e transformados em substâncias simples como ácido acético, hidrogênio, amônia, gás sulfídrico, fosfatos, entre outros. Essa fase é longa, onde as concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) do lixiviado gerado são altas e o pH da massa de resíduo reduz para valores entre 4,0 e 5,0.

No último estágio, de degradação anaeróbia metanogênica, os compostos orgânicos são consumidos por microrganismos anaeróbios que produzirão metano, gás carbônico e água com pH elevado cuja decomposição poderá durar por vários anos, enquanto tiver material disponível para a atividade bacteriana.

Tada et al. (2013) enfatiza que a preocupação cotidiana com as fases de monitoramento do aterro é de suma importância para garantir o bem-estar das comunidades vizinhas e das comunidades dependentes dos recursos hídricos de uma determinada região. É necessário que estipule a vida útil do aterro sanitário e presume-se que no final desse período o aterro será estável.

3.3 Lixiviado de Aterro Sanitário

3.3.1 Geração de lixiviado

Giordano et al. (2011a) afirma que a formação do lixiviado começa pela própria deposição dos resíduos no aterro, ocorrendo um processo de perda de água da parte superior para a inferior.

No decorrer das etapas de decomposição do resíduo sólido aterrado é formado um líquido de cor escura e de odor forte, o lixiviado, que para Moravia et al. (2011) pode ser definido como o líquido proveniente da umidade natural e água de constituição presentes na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica, materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos. O volume de águas pluviais infiltradas, de acordo com o Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (GOMES, 2009) é o fator determinante da vazão de lixiviados de aterro sanitário.

Segundo Zanta e Ferreira (2003), a degradação do resíduo aterrado é ativa, contínua e favorecida pela influência de agente naturais como precipitação pluviométrica, calor, umidade, microrganismos e, principalmente, pela bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas gerando subprodutos poluentes, como o biogás e os lixiviados.

3.3.2 Características do lixiviado

Koerner e Daniel (1997) afirmam que as características do lixiviado sofrem influências das variações temporais das características físicas, químicas e biológicas dos líquidos percolados pelo aterro, da natureza dos resíduos depositados, presença de oxigênio, forma de disposição, idade, operação do aterro e de fatores climáticos.

O líquido que percola a massa aterrada arrasta compostos que podem estar dissolvidos ou em suspensão. Wiszniowski et al. (2006) afirmam que lixiviados são uma mistura de contaminantes orgânicos e inorgânicos de alta concentração, incluindo ácidos húmicos, nitrogênio amoniacal, metais pesados, xenobióticos e sais inorgânicos.

Oliveira (2011) sugere alocar em quatro grandes grupos os poluentes mais comuns encontrados no lixiviado, que Kjeldsen et al. (2002) explicitaram como: (a) matéria orgânica dissolvida, quantificada como DQO ou carbono orgânico total (COT), ácidos orgânicos voláteis e compostos refratários como ácidos húmicos e fúlvicos; (b) componentes inorgânicos tais como o cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro, manganês, cloro, nitrato, sulfato, bicarbonato, amônia, entre outros; (c) metais pesados, como o cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel, mercúrio e zinco, entre outros; e (d) compostos orgânicos xenobióticos.

A Tabela 1 relaciona as características do lixiviado de aterro sanitário produzido em diferentes localidades e em função da idade do aterro.

Tabela 1 - Características do lixiviado de aterro sanitário em função do local e idade do aterro.

Parâmetros	Local do aterro sanitário			Idade do aterro sanitário		
	João Pessoa PB ^(a)	Muribeca PE ^(a)	Bauru SP ^(b)	1 ano ^(c)	5 anos ^(c)	16 anos ^(c)
DBO (mg.L ⁻¹)	-	900	-	7500 - 28000	4000	80
DQO (mg.L ⁻¹)	5	619	78	10000 - 40000	8000	400
pH	8,5	7,8	7,5	5,2 - 6,4	6,3	-
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	2	389	1	56 - 482	-	-
Fosforo total (mg.L ⁻¹)	19	74	460	25 - 35	12	8
Nitrato (mg.L ⁻¹)	-	-	1058	0,2 - 0,8	0,5	1,6
Nitrito (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
Cloreto (mg.L ⁻¹)	3.3	-	5.3	-	-	-
Calcio (mg.L ⁻¹)	-	-	-	900 - 1700	308	109

Legenda: (-) Valores não informados pela referência.

Fonte: (a) LANGE et al. (2012); (b) SEGATO e SILVA (2000); e (c) TCHOBANOGLOU et al. (1993).

Celere et al. (2007) em seu estudo avaliam os níveis de cádmio, chumbo, cobre, cromo, manganês, mercúrio e zinco no lixiviado gerado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo/Brasil e comparam os resultados com a Resolução nº 357/2005 e alterações, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Os valores médios de chumbo e zinco estavam acima do limite máximo permitido. A matéria orgânica presente no solo do aterro sanitário estaria atenuando a migração de metais para o lixiviado. Baun e Christensen (2004) avaliam a presença de cobre, mercúrio e zinco em lixiviado de 14 aterros sanitários e constataram que a toxicidade relativa a esses metais é baixa, devido à elevada concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos presentes no lixiviado, capazes de reagirem com os íons metálicos diminuindo suas solubilidades e biodisponibilidades.

Wang et al. (2009) classificam como aterros jovens aqueles que possuem idade inferior a cinco anos enquanto que os aterros estabilizados são aqueles com idade superior a dez anos. Para Lange e Amaral (2009), aterros jovens possuem relação DBO/DQO variando entre 0,5 e 0,8, indicando uma grande quantidade de material biodegradável, enquanto em aterros mais antigos, os valores dessa relação situam-se na faixa entre 0,04 e 0,08, pois a maior parte dos compostos biodegradáveis já foi degradada, havendo a predominância de compostos não biodegradáveis.

Carvalho (2015) avalia algumas características do lixiviado produzido no CTR Rio que estão listadas na Tabela 2. O pH encontrado é alcalino com valor sugestivo para indicar que o aterro sanitário onde foi gerado o lixiviado esteja na fase metanogênica.

Tabela 2 - Características do lixiviado produzido no CTR Rio, situado em Seropédica/RJ.

Parâmetros	Seropédica/RJ
pH	8,13
Temperatura (°C)	24,3
Turbidez (NTU)	168
Cor (uH)	8680
Condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)	40,1
DQO (mg L ⁻¹)	7997
DBO (mg L ⁻¹)	701
NTK (mg L ⁻¹)	3890

Fonte: CARVALHO (2015).

Segundo Kulikowska e Klimiuk (2008), quando o resíduo aterrado tem características metanogênicas, o mesmo apresenta alto teor de substâncias húmicas, que conferem características recalcitrantes ao lixiviado. Para Castro et al. (2012) essas substâncias são responsáveis pela conferência de cor ao lixiviado. Felici (2010) corrobora estas considerações e acrescenta que esses compostos resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente.

Para Durmusoglu e Yilmaz (2006) o fósforo é um fator limitante no aterro sanitário. O processo biológico de tratamento de lixiviado requer a presença de fósforo e, em alguns casos, é necessária a adição de fosfato. Souto (2009a) menciona em seu estudo que na fase anaeróbia a quantidade de fósforo total é de, no máximo, 260 mg.L⁻¹ e na fase metanogênica alcança até 80 mg.L⁻¹, sendo liberados dos resíduos e aproveitados no crescimento da biomassa microbiana.

3.3.3 Impacto ambiental

Para Kjeldsen (2010), o contato entre o lixiviado, água e solo pode causar problemas de saúde pública e poluir o meio ambiente. Lago et al. (2006) afirma que em relação à água, a poluição subterrânea é mais preocupante do que a superficial, visto que estas rapidamente se renovam e se recuperam após cessar o lançamento de efluentes.

Segundo Von Sperling (1996), o fósforo é um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos, pois favorece a estabilização da matéria orgânica além de ser essencial para o crescimento de algas. Entretanto, a disponibilidade excessiva de fósforo pode provocar a eutrofização de corpos hídricos. Braga et al. (2004) define por eutrofização o enriquecimento das águas com os nutrientes necessários ao crescimento da vida vegetal aquática. A eutrofização é um processo natural lento, associado ao tempo de evolução dos ecossistemas e quando associada à intervenção humana é chamada de eutrofização acelerada. Neste processo há excessivo crescimento de cianobactérias, algas e outras plantas aquáticas que, segundo Souto (2009b), leva à diminuição de oxigênio dissolvido principalmente durante a noite quando a fotossíntese não acontece. Mota et al. (2007) alertaram que devido a eutrofização, inúmeros reservatórios e lagos do mundo perderam sua capacidade de abastecimento e de manutenção da vida aquática.

Com a implementação da Resolução CONAMA nº 420, o gerenciamento de áreas contaminadas tornou-se factível diante da adoção de medidas que asseguram o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por ela causados (BRASIL, 2009). O gerenciamento inadequado dos resíduos sólidos pode resultar em riscos às comunidades; além dos aspectos sociais, estéticos e econômicos envolvidos e precisa ser adequadamente tratado antes do descarte no meio ambiente.

3.3.4 Tratamento de lixiviado de aterro sanitário

O Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2009), afirma que o lixiviado pode ser tratado na própria área do aterro, exigindo a instalação de estação de tratamento própria. Os mais usuais processos de tratamento são: biológicos aeróbios ou anaeróbios (lodos ativados, lagoas e filtros biológicos) e os tratamentos por processos físico-químicos (filtração, coagulação, floculação, precipitação, sedimentação, adsorção, troca iônica e oxidação química). Tratamentos biológicos e físico-químicos podem ser combinados e a recirculação do lixiviado pode manter o grau de umidade necessário ao processo de decomposição dos resíduos orgânicos.

Uma das alternativas para o tratamento do lixiviado é o lançamento nas redes coletoras de esgoto doméstico para posterior tratamento em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

Deve-se observar portanto, que a DBO do lixiviado normalmente é cerca de 30 a 150 vezes maior que a do esgoto doméstico, cujo valor oscila entre 200 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹. Segundo Calli et al. (2005), os custos de transporte e da carga de poluição, além dos impactos gerados no próprio tratamento de esgotos domésticos, poderão ser reduzidos se o tratamento do lixiviado for realizado separadamente.

Castilhos Junior et al. (2010) afirmam que devido a presença de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos nos lixiviados existe necessidade de tratamento adequado desse resíduo antes do lançamento no corpo receptor. Segundo Ranzi et al. (2009) é importante considerar variadas possibilidades, a fim de assegurar um tratamento eficiente do efluente a ser tratado. O autor afirma que não existe uma única forma de tratamento econômico e tecnicamente viável que consiga atender a legislação de lançamento de efluentes em corpos hídricos, concentrando em soluções pontuais e uma combinação de diferentes métodos.

Roehrs (2007) explica que, no Brasil, as técnicas de tratamento físico-químico mais empregadas são: a coagulação-floculação, a precipitação química, adsorção, evaporação e a remoção por arraste. Várias técnicas de remoção de íons fosfato são usadas, incluindo a precipitação química, a remoção biológica, a cristalização, a adsorção e a troca iônica. Atualmente, a maior parte desses tratamentos são realizados pela técnica de precipitação química (CHUBAR et al., 2005). Porém, esta técnica é ineficiente quando os íons fosfato estão na concentração de traços (Chitrakar et al., 2005). Para Fountoulakis et al. (2009) diferentes tipos de poluentes tais como o nitrogênio, fósforo, matéria orgânica, sólidos, metais e coliformes podem ser removido através do emprego de alagados construídos (*Wetlands*), através de um sistema interligado complexo de plantas, substrato, água bruta e população de biomassa.

Oller et al. (2011) indicam o tratamento biológico para aterros jovens que apresentam razão DBO/DQO em torno de 0,25. Em aterros mais antigos, Singh e Tang (2013) enfatiza que a utilização de tratamentos físico-químicos é quase que uma obrigatoriedade, mas para Moravia (2010) estes processos apresentam um custo operacional maior e possuem o inconveniente de adicionar compostos químicos ao meio.

Mannarino (2010) confirmam que o tratamento do lixiviado na maioria dos aterros sanitários brasileiros está ausente ou é ineficiente, portanto é fundamental o desenvolvimento de técnicas eficientes e de baixo custo na remoção da carga poluidora do lixiviado.

3.4 *Lithothamnium calcareum*

3.4.1 Ocorrência e exploração

A alga marinha do gênero *Lithothamnium* pertence à família das Corallinaceas, segundo o sistema de classificação taxonômica de algas AlgaeBase (SOARES, 2009). São granulados bioclásticos, também conhecidos como *Maërl*, extraídos e consumidos principalmente na Itália, Inglaterra, Irlanda, Japão e França, sendo este último o maior explorador para uso industrial. A plataforma francesa possui 33 bilhões de m³, mas apenas 600 milhões de m³ são de reservas exploráveis por causa da profundidade, sobreposição de áreas de pesca ou reserva ecológica (LOPES, 2012).

Os depósitos de algas calcárias com vida livre tais como rodolitos (Figura 1), nódulos e seus fragmentos têm sido explorados por centenas de anos na Europa. Sua exploração durante muito tempo se fez de forma artesanal, sem produzir significativos impactos ao meio ambiente. Porém nos últimos trinta anos na Bretanha houve uma exploração industrial intensiva dos fundos de algas (DIAS, 2000a). Vários estudos indicam que os leitos de *Lithothamnium* diminuíram tanto na extensão como na qualidade e para Grall e Glémarec

(1997) alguns desses extensos bancos de alga desapareceram, não apenas por extração, mas também pela descarga de esgoto.



Figura 1 - Rodolito de *Lithothamnium calcareum*. Fonte: Algarea Mineração S/A (2016).

Almeida et al. (2012) afirma que o Brasil não se encontra em posição de destaque em se tratando de utilização e conhecimento de algas marinhas e cita Cançado (2001) que coloca o Brasil entre os 17 países mais ricos em biodiversidade do mundo. Segundo Amado e Pereira-Filho (2012) os rodolitos são umas das comunidades bentônicas mais extensas da plataforma continental brasileira enquanto Gherardi (2004) a define como a mais importante.

Dias afirmou em 2000b, que sedimentos carbonáticos cobrem a plataforma continental brasileira em grande escala e o Brasil detém uma das maiores reservas desta fonte mineral renovável, em quantidade e qualidade. A Fermisa Mineração S.A. desenvolveu um relatório técnico em 1999 onde relata que estudos realizados na área denominada “Moleques I”, localizada a 24 km da costa do Espírito Santo, apresentam dados que confirmam a presença de um jazimento significativo, com uma reserva medida superior a 54 milhões de toneladas desse nutriente detentor de propriedades exclusivas e de exploração favorável. Zepeda (2008) confirma que o sul do Espírito Santo é uma região tradicionalmente conhecida por possuir a maior reserva de *Lithothamnium* do país. Os direitos de lavra estão arrendados à Algarea Mineração Ltda que explora esse recurso mineral marinho por dragagem entre 13 e 20 metros de profundidade. Ao ser descarregado no pátio da empresa localizada no Caju, estado do Rio de Janeiro, o *Lithothamnium* passa por um processo de beneficiamento composto por pré-moagem, secagem, armazenamento, moagem, classificação granulométrica e ensacamento.

Amancio (2007) relata que o estudo das algas calcárias em laboratório mostrou a influência de dióxido de carbono (CO_2) e do pH no crescimento desses organismos. A película viva e superficial da crosta algálica é reconhecida pela cor rosa avermelhada dos talos. A parte interna morre e perde a coloração. Em alguns casos, quando os nódulos são de pequenas dimensões, a película viva ocupa toda a superfície do nódulo e favorece o rolamento periódico ou o arrasto deles sobre o fundo do oceano pela ação das correntes. Esse processo desgasta os nódulos produzindo as partículas carbonáticas (areias e grânulos carbonáticos (CEPEMAR, 2003a).

O *Lithothamnium calcareum* cresce de forma natural no meio marinho, em profundidades variadas. Havendo a incidência de luz natural, a renovação se faz de forma constante, sendo uma ótima fonte de macro e microminerais. Alguns autores consideraram-no como um recurso não renovável devido à sua taxa de crescimento muito lenta, de

aproximadamente 1 mm por ano, em comparação com extração que é realizada em milhares toneladas por ano (BOSENCE E WILSON, 2003; BLAKE E MAGGS, 2003).

É importante que sejam preservados os bancos intactos destas algas vivas e dois exemplos de recifes naturais formados por algas calcárias que já contam com a proteção ambiental da legislação brasileira são o parque marinho de Abrolhos, no sul da Bahia, e o Atol das Rocas, próximo ao arquipélago de Fernando de Noronha.

3.4.2 Aplicações

Na França em 1956, a alga fossilizada começou a ser utilizada como fertilizante. Inglaterra, Irlanda e Japão também começaram a investir neste material, visando o consumo interno e sua implementação na ração animal (MELO e MOURA, 2009a).

As algas calcárias podem ser empregadas como filtro biológico, no mar e em aquários, como também na forma de fertilizantes ou corretivos à acidez dos solos na agricultura, utilizados como indicativo da existência de petróleo e ainda como suplemento alimentar natural para a prevenção da falta de cálcio nos ossos de idosos, combatendo a osteoporose (ZEPEDA, 2008).

Gray et al. (2000) determina e seu estudo que a capacidade de remoção de fósforo pelo substrato *Lithothamnium* a partir de três hipóteses: grande relação área/superfície; alta porosidade; elevado teor de CaCO_3 . Quanto à elevada porosidade, Lopez-Benito (1963) explicam que essa característica se deve ao processo de preparo de secagem e pulverizações, aos quais o *Lithothamnium* é submetido quando retirado do mar. No Brasil, o *Lithothamnium* está registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) no Anexo II da Instrução Normativa nº 5/2007, sob o nº RJ-06180 10000-8 como fertilizante mineral simples. O produto pode ser utilizado no estado natural ou após secagem e moagem.

3.4.3 Composição

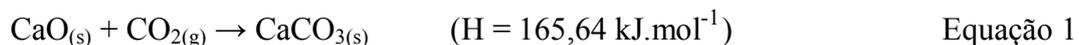
De modo geral, o *Lithothamnium* possui aspecto calcário uma vez que absorve o CaCO_3 e magnésio (MELO e MOURA, 2009b). Após a morte, desenvolve um esqueleto rico em CaCO_3 (cerca de 95 a 99%), depositado em forma de cristal hexagonal romboédrico de calcita entre as paredes celulares, resultando na forma microscópica de “favo de mel” e, em menor quantidade, carbonato de magnésio (MgCO_3) e outros minerais (SCHREIBER-FUSELIER, 1997).

Sem receber tratamento a maioria das amostras de algas do gênero *Lithothamnium* distribuídos na zona econômica exclusiva brasileira, coletadas em Itapemirim na Costa Sul do Espírito Santo, apresenta composição com 32% de cálcio e 2% de magnésio, conforme afirma Cavalcanti e Mamede (2011).

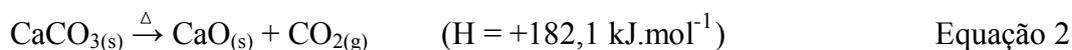
3.4.4 Carbonato de cálcio (CaCO_3)

As ligações químicas do CaCO_3 são covalentes e iônicas. As ligações covalentes são devidas à interação existente entre os átomos de carbono e oxigênio internos ao grupo carbonato (CO_3^{2-}), um sal inorgânico pouco solúvel em água. A ligação iônica é proveniente da interação do carbonato com o íon cálcio (Ca^{2+}).

O CaCO_3 tem características alcalinas e resulta da reação exotérmica do óxido de cálcio (cal virgem) com dióxido de carbono (entalpia = $165,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), representada pela Equação 1.



Já a reação de calcinação do CaCO_3 (Equação 2) é endotérmica e a variação de entalpia é de $+182,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Portanto, é favorecida por altas temperaturas.



As duas principais fontes de calcário são o calcário calcítico e o calcário dolomítico, segundo Prochnow (2014). O calcário calcítico é produzido por meio da mineração e moagem da rocha de CaCO_3 . Quando puro, contém 40% de Ca ou 100% de CaCO_3 . O calcário dolomítico é produzido a partir da rocha contendo uma mistura de CaCO_3 e MgCO_3 .

Guimarães (1998a) propôs uma classificação para as rochas carbonáticas cálcio-magnesianas e essas informações constam na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação para as rochas carbonáticas cálcio-magnesianas.

Minério	$\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$	Ca/Mg
Calcário calcítico	>100	>105
Calcário magnesiano	10 – 3,5	105 - 60
Calcário dolomítico	3,5 – 1,5	60 - 16
Dolomito	1,5 – 1,2	-

Fonte: GUIMARÃES (1998).

Tomás (2007) afirmou que o CaCO_3 natural é extraído de diversas maneiras, podendo ser subterrânea, a céu aberto, a partir de perfurações e hidráulica. Tang (2009) esclareceu que esse carbonato pode ser encontrado comumente nas fases calcita, aragonita e vaterita.

De acordo com a International Lime Association (ILA, 2015) o Brasil ocupou a quinta posição no *ranking* mundial de produção de óxido de cálcio (CaO), a molécula mais estável obtida a partir da calcinação do CaCO_3 . A Tabela 4 apresenta a produção de cal em porcentagem, no mundo, em 2015.

Tabela 4 - Principais produtores de CaO no mundo em 2015.

País	Produção de cal virgem – 1000 (t)
China	230,000
Estados Unidos	19,000
Índia	16,000
Rússia	11,000
Brasil	8,300
Japão	7,800
Alemanha	6,900
Turquia	4,300
França	3,800
Itália	3,500
Irã	2,800
Austrália	2,000
Canadá	1,900
Espanha	1,900
Polônia	1,800
Romênia	1,700
Reino Unido	1,500
Bélgica	1,400
Eslováquia	830
Vietnã	800
Outros países	9,600
Total mundial aproximado	350,000

Fonte: ILA (2016).

Existe grande interesse comercial em encontrar novas fontes de CaCO_3 puro: 22% da produção doméstica de cal é consumida pelos próprios produtores, 3% é perdida durante o transporte, 5% é destinada a hidratação e 70% é destinada a diversas áreas industriais, dentre elas a indústria de papel, tintas, plásticos, vidros, metalúrgica, agropecuária, tratamento de água e rochas ornamentais, dentro outros (ABPC, 2004).

3.4.5 Avaliação dos custos de utilização e viabilidade de aplicação

De acordo com dados do MAPA e Abracal (Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola), em 2015 foram produzidos nos estados brasileiros 2,8 milhões de toneladas.mês⁻¹ de calcário agrícola continental, aparentemente todo consumido no mercado interno. O Plano Nacional de Mineração (PNM-2030, 2010) prevê que o consumo de calcário deverá crescer mais que os demais agrominerais e Martins Júnior (2014) fala de projeção para a produção de 54,8 Mt.ano⁻¹ em 2022 e 94,1 Mt.ano⁻¹ em 2030. O preço médio de venda do calcário continental em 2013 foi de R\$34,90.t⁻¹.

A Algarea Mineração LTDA que explora o calcário biogênico marinho, *Lithothamnium*, explora mensalmente 10 mil toneladas dessa alga a um custo de R\$250,00.t⁻¹. Projeta-se que a exploração nessa reserva com medida superior a 54 milhões de toneladas, ocorra por aproximadamente 450 anos, mantendo o volume explorado em 2017. O *Lithothamnium* é composto majoritariamente por CaCO_3 na forma de calcita, que apresenta maior valor econômico comparada às demais, dolomita, mármore e greda ou giz (CETEM, 2005a).

Consta em Estudos de Impactos Ambientais (EIA) e no Relatório de Impactos Ambientais (RIMA) da área de exploração que a semelhança entre o calcário de origem continental e o *Lithothamnium* se limita basicamente a alguns elementos químicos comuns a ambos (CEPEMAR, 2003b). As principais diferenças entre os produtos são descritas no Quadro 1.

Quadro 1 - Propriedades do calcário dolomítico continental e do calcário marinho.

Propriedades	Calcário dolomítico	Calcário marinho
Aumenta o pH do solo	Lentamente (3 a 6 meses).	Rápido (15 a 20 dias).
Aumenta a disponibilidade de NPK	Pelo aumento do pH do solo.	Pelo aumento do pH do solo.
Disponibiliza micronutrientes	Não.	Sim. O <i>Lithothamnium</i> disponibiliza rapidamente mais de 20 nutrientes, entre eles, os macro e micronutrientes, essenciais à fisiologia vegetal.
Flocula o alumínio prejudicial às plantas	Lentamente.	Rapidamente proporcionando aumento de produtividade.
Aumenta a produtividade	Pelo aumento do pH do solo.	Pela potencialidade das culturas. Testes científicos realizados em solos previamente corrigidos com calcário marinho, mostram um aumento de 15 a 20% na produção, com redução de 40% na dosagem de NPK.
Fósforo	Complexa o fósforo no solo. Reage como carbonato.	Libera o fósforo do solo aumentando sua disponibilidade para as plantas. Reage como bicarbonato.
Nematóides	Não controla.	Ajuda no controle, reduzindo substancialmente sua reprodução e permitindo um grande aumento de produtividade dos solos não tratados (até 2,6 X).
Nutrientes	Complexados na estrutura mineral e de difícil absorção.	Metabolizado organicamente. Poroso e de rápida e fácil absorção. Dessa forma melhora a conversão alimentar e o ganho de peso nos animais e a produtividade vegetal. Equilibra a nutrição.
Microorganismos benéficos (fixadores de nitrogênio)	Favorece pelo aumento do pH.	Favorece pelo aumento do pH do solo e por sua porosidade específica, potencializando fortemente seu desenvolvimento.
Poder tampão	Não possui. O pH do solo cai após sua aplicação. Não afeta o pH ruminal favorecendo a acidose bovina.	Possui poder tampão. Mantem o pH do solo maximizando a absorção de nutrientes e, conseqüentemente, a produtividade vegetal. Aumenta o pH ruminal e aumenta o ganho de peso dos bovinos.

Fonte: CEPEMAR (2003).

As reservas de calcário continentais são praticamente intermináveis, porém a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos de 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo (FREAS et al., 2006). Nesse contexto, o *Lithothamnium* apresenta baixas quantidades de impurezas e esta é uma das grandes vantagens do seu uso, em relação ao calcário continental.

Millot (1986) afirmou que a cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é o reagente mais utilizado na precipitação química requerendo, geralmente, entre 1 a 15 g.L^{-1} de cal no tratamento de lixiviado de aterros. Para essa finalidade tem sido usado o calcário continental.

3.4.6 Caracterização mineralógica

A composição do calcário denota a porção de constituintes diferentes química ou fisicamente, porém, a similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados resulta numa dificuldade na distinção entre eles (LUZ e FREITAS, 2005). Uma caracterização adequada desta matéria-prima se faz necessária para o entendimento das suas propriedades físico-químicas, texturais e microestruturais em diferentes etapas de reação (SOUZA, 2012).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além da identificação mineral, permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais de uma amostra sólida. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo (DEDAVID et al., 2007). Os minerais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados para serem analisados no MEV com espectrometria de raios x por dispersão de energia (EDS). Nessa metalização, ocorre a precipitação sob vácuo, de uma película de um material condutor como ouro ou carbono, sobre a superfície do mineral, a fim de possibilitar a condução da corrente elétrica (DUARTE et al., 2003).

O método da difração de raios x (DR X) usando amostra policristalina, ou método de pó, é único porque somente este método analítico é capaz de fornecer informações qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em um amostra sólida (SKOOG et al., 2002). Já a espectroscopia de fluorescência de raios (EFR X), segundo Wastowski et al. (2010) destaca-se como uma importante alternativa, com crescente aplicação na identificação mineralógica de solos, rochas, cerâmicas e líquidos, uma vez que permite a determinação simultânea ou sequencial da concentração de todos os elementos enquadrados entre o sódio e o urânio.

A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas e a frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho. Segundo Massarani (1997) a variação do diâmetro médio das partículas é um motivo de atenção em todos os processos que trabalham com grãos ou misturas destes nas indústrias químicas e de alimentos, assim como em diversas outras.

Uma das técnicas utilizadas na análise da área superficial de uma partícula sólida é a proposta por Brunauer, Emmet and Teller (BET), que se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato, geralmente gases, necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente (TEIXEIRA et al., 2001).

Como uma unidade, partes elementares de materiais em análise sofrem atração quando estão presentes cargas opostas próximas às suas superfícies. A superfície desta unidade é chamada de superfície de cisalhamento e o potencial nesta superfície em relação à solução é o potencial eletrocinético ou zeta (BAGOTSKY, 2006). Para Giordano et al. (2011b) no plano de cisalhamento atuam forças de atração e repulsão que definem a estabilidade local e a magnitude dessas forças é medida pelo potencial zeta.

Para detecção e determinação de espécies orgânicas entre 2,5 a 15 μm , que corresponde à faixa de número de onda de 4.000 a 667 cm^{-1} , esta é a mais útil do espectro de infravermelho (IV) (SKOOG, 2006). Outra técnica utilizada para determinar o espectro

vibracional de sólidos, líquidos e gases é a espectroscopia Raman (WEHRMEISTER et al., 2010). Já a Termogravimetria (TGA) encontra-se dentre as técnicas de análise térmica mais usadas em partículas sólidas, a qual acompanha a variação da propriedade física da massa enquanto a amostra é aquecida (PEREIRA et al., 2009).

3.5 Mecanismos de Remoção de Fósforo

Na sorção ocorre simultaneamente a absorção e adsorção. Segundo Foust et al. (1982), esses fenômenos fazem parte das operações de transferência de massa, onde duas fases ficando em contato durante um intervalo de tempo suficiente, podem atingir um estado de equilíbrio e daí por diante não existe mais a transferência líquida dos componentes entre elas.

Segundo Valdman et al. (2001), materiais alternativos como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados em processos de sorção devido sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado. Dentre os mecanismos de sorção, destacam-se os seguintes: adsorção, troca iônica e complexação.

3.5.1 Adsorção

Drever (1997) dividiu os mecanismos de adsorção em: adsorção física, quando a atração para a superfície é devida às forças de Van der Waals relativamente fracas; adsorção eletrostática, quando os íons na solução são atraídos pela superfície de carga elétrica oposta e adsorção química entre as moléculas do soluto em um ou mais átomos na superfície do sólido.

De acordo com Brinques (2005), a adsorção de um composto em um adsorvente é resultado de uma complexa relação que depende tanto das propriedades do adsorvato e do adsorvente, como de fatores externos. A capacidade adsorvativa de um material está relacionada a fatores intrínsecos do adsorvente, tais como: estrutura interna, forma, volume e distribuição dos poros, química da superfície, modo de ativação do material, teor de cinzas e às condições experimentais, como: pH, tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, particularidades do efluente, entre outros fatores que podem dificultar ou favorecer o processo de adsorção.

No processo de adsorção é a posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente que determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, assim determina se o processo é físico ou químico como afirmou McKay (1996). Para Guilarduci et al. (2006), as interações presentes na adsorção física geralmente estão presentes quando ocorre adsorção química, sendo mais adequado descrever o processo de adsorção como uma combinação desses dois tipos de interação.

O tratamento físico-químico de lixiviado que envolvem a adsorção destacam-se por apresentar um baixo consumo de energia e redução do uso de produtos químicos. Para Rodrigues e Silva (2009) o processo de adsorção é um dos métodos mais eficientes para remoção de íons fosfato dos efluentes, sendo este adsorvido na superfície do sólido adsorvente.

3.5.1.1 Adsorção física (Fisissorção)

A maioria dos adsorventes empregados na adsorção física são materiais altamente porosos e a adsorção pode ocorrer nas paredes internas dos poros. Segundo Cuevas (2011), na adsorção física também chamada de fisissorção, as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) que, apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas, o que torna o processo rápido e reversível.

As moléculas ou íons contidos no fluido aderem-se à superfície do adsorvente (sólido) e o equilíbrio é estabelecido entre estes adsorvidos e o restante que permaneceu no fluido (TAMBOSI, 2008).

3.5.1.2 Adsorção química (Quimissorção)

Na adsorção química, também chamada quimissorção, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas, geralmente covalentes e ocorre transferência de elétrons entre o adsorvente e adsorvato. As espécies adsorvidas são ligadas por forças de valência e o processo é frequentemente irreversível (KAWAHIGASHI, 2012).

O Quadro 2 mostra as principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Quadro 2 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Propriedades	Fisissorção	Quimissorção
Força	Fracas do tipo Wan der Waals	Fortes de natureza química
Temperatura	Geralmente baixas	Geralmente altas
Natureza	Não seletiva - não depende da natureza dos agentes envolvidos	Seletiva – altamente específica
Velocidade do processo	Alcança rapidamente o equilíbrio	Instantânea
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível
Número de camadas	Várias camadas	Monocamada

Fonte: Garcia, 2014.

Para Fogler (2002) a adsorção química ou quimissorção ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa.

3.5.2 Troca iônica

A troca iônica é um método bastante utilizado em processos de separação e ou captação de íons. Segundo Habashi (1993), o processo de troca-iônica aplicado ao tratamento de efluentes consiste na remoção de íons indesejáveis, que são substituídos por uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor potencial de perigo, presentes em uma matriz sólida insolúvel. Para Kurniawan et al. (2006), este tipo de processo aplica tipos de resinas que muitas vezes apresenta afinidade para um só tipo de poluente (elevada seletividade) e custo alto para implantação.

3.5.3 Precipitação química

A precipitação química ocorre quando um composto solúvel reage com outra substância para formar um composto químico insolúvel. Os processos de tratamentos químicos ocorrem por meio de reações químicas que removem poluentes ou facilitam um tratamento posterior do efluente (KUNZ et al., 2002).

3.6 Sorção e Parâmetros de Influência

Coelho (2014) ressalta que o processo de sorção envolve uma fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (solvato) contendo uma espécie dissolvida para ser sorvida. O grau de

afinidade entre o sorvente e o sorvato determina sua distribuição entre o sólido e a fase líquida (AHALYA et al., 2003).

Material sorvente para ser aplicado em larga escala requer uma avaliação quanto à capacidade máxima de sorção, cinética de sorção, reutilização, estado físico do sorvente (dureza, porosidade, tamanho de partícula) e resistência a um amplo espectro de parâmetros variáveis como temperatura, pH e quantidade de sorvato (VOLESKY, 1990). Segundo Gaviría (2005), o CaCO_3 possui uma concentração apreciável de impurezas que podem afetar os parâmetros cinéticos em uma reação.

A temperatura é um fator importante para a biossorção, pois exerce influência marcante na velocidade das reações químicas e na solubilidade de substâncias (BRASIL, 2006). Aksu (2002) relatou que onde a alga verde *Chlorella vulgaris* foi utilizada como sorvente, sua capacidade de sorção aumentou em 15 % com o aumento de temperatura de 15 °C para 45 °C. Já Cruz et al. (2004), notam que o efeito da temperatura entre 25 °C e 55 °C não afetou a sorção sendo a alga castanha *Sargassum sp.* o biossorvente. Bucco et al. (2008) verificam que valores baixos de pH facilitam a adsorção de íons negativos, como o nitrato. Valores de pH baixos comprometem a adsorção de íons positivos devido ao efeito de repulsão que os mesmos encontram na superfície do adsorvente rica em íons H^+ (GONÇALVES et al. 2013).

A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados na solução. De acordo com Weber (1972), a sorção é um fenômeno de superfície e, portanto, a eficiência do processo é proporcional à superfície total ativa por unidade de massa do biossorvente. A granulometria influencia no processo de biossorção, pois a área superficial específica do adsorvente aumenta com a diminuição da granulometria e com o aumento da porosidade.

3.7 Estudo no Equilíbrio

Segundo Bohn et al. (1985), as isotermas de adsorção representam matematicamente os mecanismos de adsorção e precipitação e descrevem quantitativamente a sorção de solutos à superfície de sólidos, sob condições constantes de temperatura e pressão, mostrando a quantidade de adsorvato sorvido em função de uma concentração no equilíbrio. O processo de remoção de elementos presentes em solução pode ser mais bem compreendido quando se conhecem, enquanto dados termodinâmicos de equilíbrio relativos à adsorção/dessorção dizem respeito ao estado final do sistema (AZIZIAN, 2004).

3.7.1 Classificação de isotermas

Segundo Fernandes (2005) as isotermas constituem a primeira informação experimental que deve ser utilizada para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A partir de medidas de adsorção de gases, pode-se obter informações sobre a estrutura do sólido, tais como área específica e porosidade. As medidas são tomadas a uma dada temperatura e correlacionam a quantidade adsorvida com a pressão, sendo este conjunto de dados os precursores da isoterma de adsorção (SILVA, 2007).

A forma das isotermas é recomendada para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente e Storck et al. (1998) indicou a avaliação da contribuição dos poros para a área superficial específica por meio de isotermas de adsorção de gás. Contudo, a maioria destas isotermas resulta da adsorção física. Para Soares (2002) agrupando-as em cinco classes (Figura 2), teremos a representação da classificação originalmente proposta por BET.

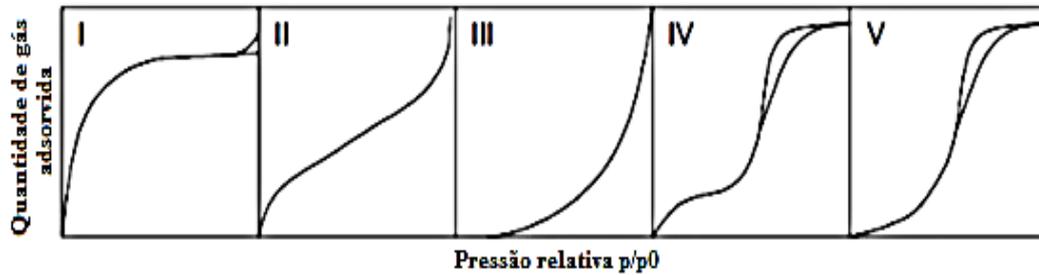


Figura 2 - Classificação de isotermas proposta por Brunauer, Emmet and Teller. Fonte: Soares (2002).

Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido: a do tipo I está relacionada à adsorção em microporos; tipo II refere-se à adsorção em sistemas não porosos; do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos e nas do tipo IV ocorre a histerese, consequência da presença de finos capilares.

3.7.2 Modelagem de isotermas de adsorção

Para McBride (1994), a quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio frequentemente pode ser representada por isotermas de adsorção. Dentre os modelos mais utilizados, destaca-se o de Langmuir e Freundlich. A hipótese da isoterma de Langmuir é a de que moléculas se movimentam sobre a superfície do adsorvente e à medida que aumenta a sorção, ocorre uma distribuição uniforme e forma uma monocamada sobre a superfície homogênea do material sorvente (LASTOSKIE et al., 1993). A isoterma de Langmuir é dada pela Equação (Leme, 2014) 3:

$$\frac{x}{m} = \frac{ab C_e}{1+bC_e} \quad \text{Equação 3}$$

em que:

$\frac{x}{m}$: quantidade removida por grama de sorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
a: constante relacionada à energia de remoção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);
b: capacidade máxima de remoção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); e
 C_e : concentração no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O modelo de Freundlich admite que a sorção ocorre em multicamadas e a equação de Freundlich frequentemente prevê a descrição da sorção em superfícies sólidas de materiais heterogêneos e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (STUM e MORGAN, 1981). A isoterma de Freundlich é dada pela Equação (Leme, 2014) 4:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação 4}$$

em que:

$\frac{x}{m}$: quantidade removida por grama de sorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
 k_f = constante relacionada a capacidade de remoção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);
 C_e = concentração no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); e
n: constante relacionada à intensidade de remoção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo baseou-se no fato de que há presença de fósforo no lixiviado de aterro sanitário e que este precisa ser removido desse efluente antes do descarte. Foram realizados diversos ensaios de bancada, empregadas técnicas e soluções variadas em experimentos laboratoriais a fim de avaliar a possibilidade de captação do fósforo por ensaios de sorção em um sorvente, neste caso, o *Lithothamnium*.

Na primeira etapa foi realizada a caracterização do *Lithothamnium* analisando sua granulometria, morfologia, composição, teor de óxidos, estrutura cristalina, resistência ao calor, área e carga superficiais. Na segunda etapa foram realizados os ensaios de remoção de fósforo em bancada utilizando *Jar Test*. Neste foi avaliado o comportamento do *Lithothamnium* em contato com o lixiviado bruto e com três soluções padrão de KH_2PO_4 de concentrações conhecidas: 5, 50 e 500 mg.L^{-1} . Os ensaios foram realizados em triplicata onde foi investigada a influência de íons competidores com o fósforo presentes no lixiviado. O fluxograma das análises realizadas é mostrado na Figura 3.

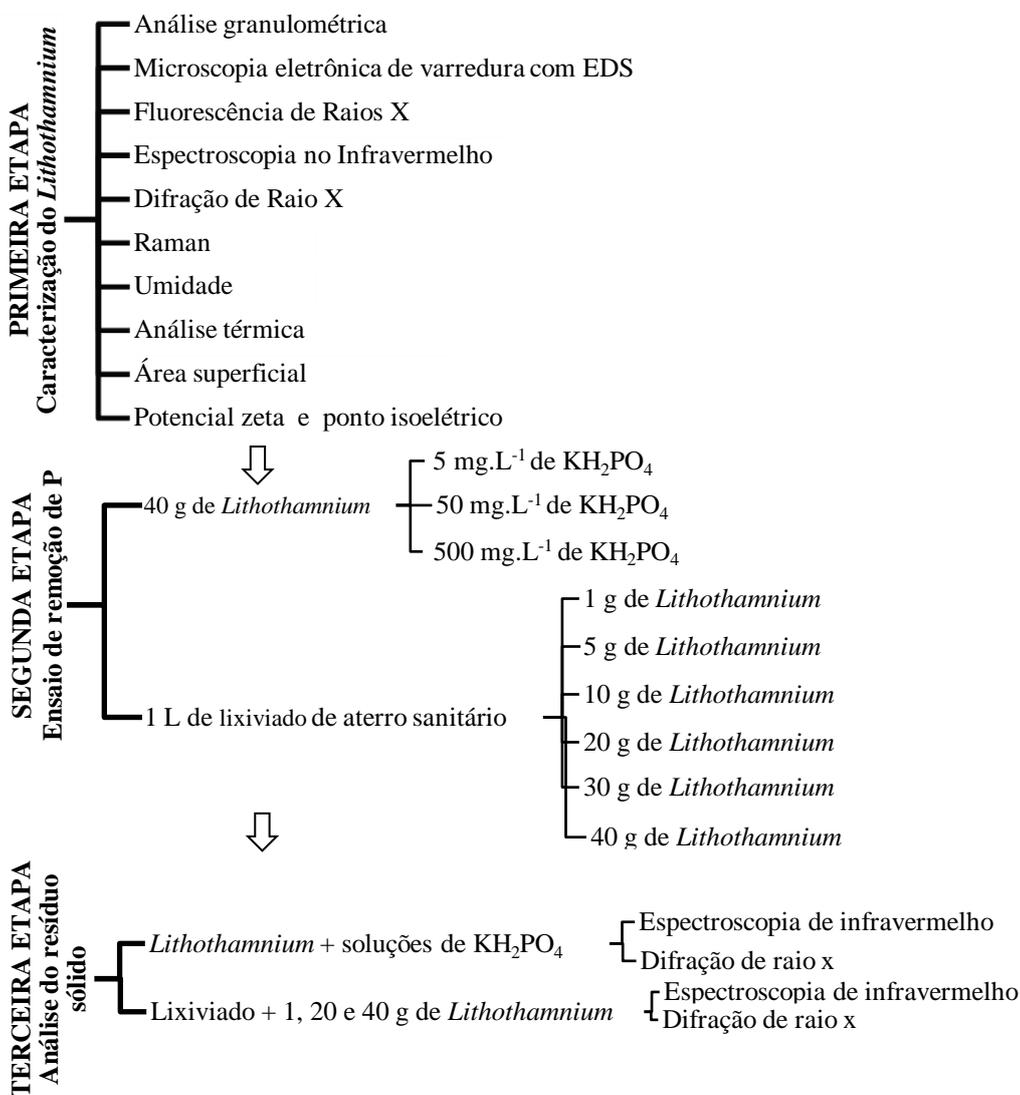


Figura 3 - Fluxograma das análises realizadas.

4.1 Caracterização do *Lithothamnium*

4.1.1 Análise granulométrica

Para esse estudo foram realizados ensaios granulométricos no Laboratório de Tecnologia (LABTEC), do Instituto de Tecnologia (IT), da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Foram utilizados 4 kg de *Lithothamnium* divididos em oito porções de 500 g cada. Esse material foi agitado constantemente por 15 minutos, usando uma série de peneiras Viatest GmbH com aberturas de malhas de 2,360 mm, 0,850 mm, 0,300 mm, 0,212 mm, 0,150 mm e 0,075 mm. As peneiras foram dispostas em sequência vertical ascendente, com a de fundo isenta de aberturas e a precedente apresentando malha com abertura menor que a sucessora. A última foi coberta com uma tampa.

Cada fração obtida com o peneiramento foi pesada em balança eletrônica Marte AS 5500 C com sensibilidade de 0,01 g, tempo de estabilização de 3 segundos e campo de tara de 500 g. Para calcular a porcentagem das frações mássicas de *Lithothamnium* retidas em cada peneira foi utilizada a Equação 5 (ZANOTTO e Bellaver, 1996).

$$m_p = \frac{m_i \times 100}{m_t} \quad \text{Equação 5}$$

em que:

m_p = porcentagem mássica retida em cada peneira (%);

m_i = massa retida na peneira i [(g); i : 2,360 mm, 0,850 mm, 0,300 mm, 0,212 mm, 0,150 mm e 0,075 mm]; e

m_t = massa total da amostra (g).

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com EDS

O *Lithothamnium* é um material não condutivo e no Laboratório de Caracterização Tecnológica (SCT), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)/RJ, uma amostra com granulometria de 0,300 mm e outra com granulometria <0,075 mm foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono presa a um disco metálico. A seguir, as amostras foram metalizadas com ouro utilizando um equipamento Bal-Tec SCD 005.

Após o preparo das amostras, imagens virtuais tridimensionais da superfície do *Lithothamnium* foram obtidas usando MEV FEI Quanta 400, sob a aplicação de uma diferença de potencial de 20 keV e utilização de gás argônio. As imagens foram ampliadas e as micrografias geradas apresentaram resoluções variadas.

A análise qualitativa composicional foi realizada por EDS, para picos de energia entre 0 e 20 keV na amostra com granulometria de 0,300 mm e em dois pontos específicos de um grânulo de aproximadamente 500 μm : 1 – Fragmento aderido a superfície e 2 – Área consolidada do grânulo. Na amostra com granulometria <0,075 mm os picos de energia considerados encontravam-se entre 0 e 15 keV.

4.1.3 Fluorescência de raios x (EFRX)

No Laboratório de Caracterização Química do CETEM/RJ, uma amostra foi preparada para a determinação semiquantitativa dos elementos químicos componentes do *Lithothamnium* na forma de óxidos, pelo método standardless, em espectrômetro PANalytical por fluorescência de raio-X (WDS-2), modelo AXIOS.

A amostra foi fundida a 1050 °C no equipamento VULCAN, na diluição 1:6 (1g de amostra seca à 100 °C e 6g de fundente), utilizando o tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇ 100%) como fundente.

Para a determinação da perda por calcinação (PPC), a amostra foi pesada em balança analítica e na sequência introduzida em uma mufla à temperatura de 1000°C, por 24 horas. Em seguida foi armazenada por uma hora em dessecador para o resfriamento. Ao alcançar a temperatura ambiente, a amostra foi pesada em balança analítica para verificar a perda por calcinação.

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho (IV)

A Espectroscopia no infravermelho foi realizada no espectrômetro a vácuo FT-IR VERTEX 70, do Laboratório de Química Orgânica, do Instituto de Ciências Exatas (ICE), da UFRRJ, para a detecção da composição do *Lithothamnium* e após receber os tratamentos no ensaio de sorção em *Jar Test*. Foram inseridas 2 mg de amostra no PLATINUM ATR acoplado a um detector do tipo sulfato de trigliceno dopado com L-alanina deuterada (DLαTGS) onde não há contato com a atmosfera. A partir do surgimento de bandas de absorção em faixa espectral entre 470 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹ na região do IV médio, foi possível obter o espectro com resolução de 500 cm⁻¹.

4.1.5 Difratometria de raios x (DR X)

A análise da estrutura cristalina do *Lithothamnium* foi realizada utilizando raios x monocromáticos sobre a amostra pulverizada, no equipamento Bruker-D4 Endeavor, com capacidade para 66 amostras, passo do goniômetro de 0,02° em 2θ e 1,0 s de tempo de contagem, sob radiação Co-Kα (λ = 1.789 Å e 35 kV/40 mA) e variação de 5 a 80°. A interpretação qualitativa do difratograma foi realizada por comparação com os padrões do banco de dados PDF02 em software Bruker.

Após a realização dos ensaios de sorção a difratometria foi novamente realizada, nas mesmas condições iniciais, a fim de avaliar a eficácia dos tratamentos aplicados no material de estudo. A análise inicial ocorreu no CETEM/RJ, e aquela pós-tratamento, assim como a de adsorção física, ocorreram em Laboratório de aulas práticas/IT/UFRRJ.

4.1.6 Espectroscopia Raman (ER)

A Espectroscopia Raman (ER) foi realizada no SCT do CETEM/RJ, utilizando o equipamento LabRAM HR - HORIBA Scientific com o laser de 632.8 nm aplicado a uma amostra com granulometria de 0,300 mm, que acoplado ao software LabSpec 6 proporcionou a aquisição de dados espectroscópicos. Em 5 mg de *Lithothamnium* pulverizado os dados obtidos foram refinados usando o método de deconvolução (Lorentz) sob aplicação do laser de 488 nm.

4.1.7 Determinação de umidade

A determinação da umidade do material foi realizada no Laboratório de Monitoramento Ambiental I- Água e Efluentes/IT/UFRRJ de acordo com o seguinte procedimento: três cadinhos de porcelana foram pesados em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais e, em seguida, levados a estufa onde permaneceram por duas horas a 105 °C. Após esse período foram retirados da estufa com o auxílio de uma pinça e colocados no dessecador para alcançarem a temperatura ambiente. Passados quinze minutos

os cadinhos foram pesados e, na sequência, tarados. Em cada um desses cadinhos foram pesados 5 g de *Lithothamnium*. O conjunto “cadinho-amostra” foi levado à estufa onde permaneceu por duas horas a 105 °C e, após esse tempo, foram retirados da estufa e colocados no dessecador. Passados quinze minutos o conjunto foi pesado.

O teor de umidade (h) foi determinado a 105 °C utilizando a Equação 6:

$$h = \frac{(m_i - m_f) \times 100}{m_t} \quad \text{Equação 6}$$

em que:

h = umidade da amostra (%);

m_i = massa inicial: massa da amostra + massa do cadinho antes da secagem (g);

m_f = massa final: massa da amostra + massa do cadinho após a secagem (g); e

m_t = massa total da amostra (g).

4.1.8 Termogravimetria (TGA)

Uma amostra de 38,9 mg de *Lithothamnium* foi pesada em balança analítica com precisão de duas casas decimais e submetida a análise térmica no equipamento METTLER-Toledo, do CETEM/RJ, sob atmosfera de ar sintético seco e temperatura variando de 298,15 K (25°C) a 1273,15 K (1000 °C).

A partir desta análise foi possível estudar a variação de massa do *Lithothamnium* quando submetido a variações térmicas e determinar a temperatura limite para evitar o comprometimento de suas propriedades estruturais.

4.1.9 Análise de área superficial

Uma amostra de 1g de *Lithothamnium* foi submetida à calcinação no forno Vulcan 3-550 Nei, com rampa de temperatura programada em seis estágios, variando de 0 a 1000° C, durante 24 horas. As massas de 0,47 g de uma amostra calcinada e 0,50 g de uma amostra sem calcinação foram analisadas no ASAP 2020 – Micromeritics, que forneceu informações sobre a área superficial, de volume e tamanho de poros, além de isotermas de adsorção/dessorção utilizando nitrogênio (N₂) como gás adsorvente.

Para a avaliação da área superficial foram utilizados os métodos de BET, Lagmuir, t-plot e BJH.

4.1.10 Medições de potencial zeta (PZ) e Ponto isoelétrico (PIE)

A análise do potencial zeta (PZ) foi realizada no laboratório de nanoestruturados do CETEM/RJ, no equipamento Zetasizer Nano-ZS acoplado ao titulador MPT-2, em temperatura de 18 °C. Foram pesadas três amostras contendo cada uma 0,05 g de *Lithothamnium* em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Em uma delas foram adicionados 10 mL de água Milli-Q[®] para determinação do pH inicial e às outras, denominadas A e B, foram adicionados 10 mL de solução eletrolítica composta por KCl 0,001 M.

A partir da medida do pH inicial foram realizadas duas varreduras no potencial elétrico das partículas coloidais, uma em função do pH básico e outra em função do pH ácido. Na varredura básica foi utilizada a amostra A titulada com KOH 0,5 M e na varredura ácida foi utilizada a amostra B titulada com HCl 0,5 M, ambas com intervalo de 0,7 mV.

4.2. Comportamento do pH e condutividade do *Lithothamnium* em água Milli-Q®

O ensaio foi realizado em um agitador magnético, onde 40 g de *Lithothamnium* foram adicionadas a 1 L de água Milli-Q® e permaneceram sob agitação constante por 165 minutos. A primeira alíquota foi coletada após 15 minutos de interação e as demais a cada 30 minutos, totalizando 6 alíquotas para serem avaliadas quanto ao comportamento do pH e da condutividade.

4.3 Ensaios de Remoção de Fósforo por *Lithothamnium*

Todos os procedimentos experimentais realizados em *Jar Test* foram conduzidos no Laboratório de Monitoramento Ambiental I – Água e Efluentes/IT/UFRRJ. Em todos os ensaios de sorção foram utilizados o *Lithothamnium* na faixa granulométrica de 0,850 a 0,212 mm, com 94% de presença de partículas de granulometria 0,300 mm.

A lavagem da vidraria foi feita com solução de HCl 10% e enxague com água Milli-Q®.

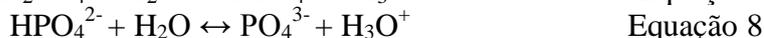
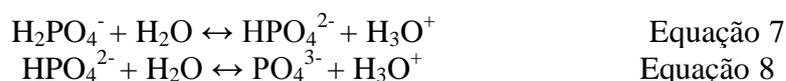
4.3.1 Ensaio de remoção do fósforo presente em soluções padrão de KH₂PO₄

4.3.1.1 Preparo das soluções padrão de KH₂PO₄

Em um cadinho de porcelana foram adicionadas 5 g de KH₂PO₄, com pureza de 99,97%, que permaneceram em estufa por duas horas a 105 °C. Após esse período o conjunto “cadinho-KH₂PO₄” foi retirado da estufa e colocado em um dessecador para alcançar a temperatura ambiente. Após 30 minutos no dessecador, o KH₂PO₄ seco foi pesado em cadinhos de porcelana tarados utilizando balança analítica com precisão de quatro casas decimais, nas seguintes quantidades: 5, 50 e 500 mg.

Foram preparadas três soluções padrão de 1 L cada, de acordo com o método 4500-P (E), padrão para análise de águas e esgotos (APHA, 2012). O solvente utilizado foi água Milli-Q® e o soluto adicionado continha diferentes massas para cada litro de solução, sendo elas: 5, 50 e 500 mg.L⁻¹ de KH₂PO₄.

Na dissolução do KH₂PO₄ em água são liberados os íons K⁺ e H₂PO₄⁻ que em solução alcançam o equilíbrio mostrado nas Equações 7 e 8.



Para Esteves (1998), H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e PO₄³⁻ são as principais espécies iônicas de fósforo inorgânico dissolvido (ortofosfato) e a predominância varia de acordo com o pH: em condições ácidas tende à formação do H₂PO₄⁻ e em condições básicas à formação do PO₄³⁻. Os experimentos foram realizados em meio básico, logo a concentração de fósforo na forma de ortofosfato determinado nesse estudo é referente ao íon PO₄³⁻ e, em menor quantidade, ao HPO₄²⁻.

4.3.1.2 *Jar Test* contendo soluções padrão de KH₂PO₄ e *Lithothamnium*

Nesse ensaio, o KH₂PO₄ foi utilizado como sorvato e fonte de fósforo inorgânico enquanto o *Lithothamnium* foi utilizado como sorvente. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada, batelada e em triplicata, utilizando o equipamento *Jar Test*, da Alfakit

403. No *Jar Test* (Figura 4), a 1 béquer (branco) foi adicionado 1L de água Milli-Q® e a outros 3 béqueres foram distribuídas as soluções de KH_2PO_4 nas respectivas concentrações de 5, 50 e 500 mg.L^{-1} . Já em funcionamento, sob rotação de 180 rpm, foram adicionados simultaneamente 40 g de *Lithothamnium* a cada béquer como mostra a Figura 4. A pesagem de 160 g de *Lithothamnium* foi realizada em balança analítica com precisão de quatro casas decimais, dividida entre quatro cadinhos de porcelana contendo 40 g cada.



Figura 4 - Ensaio de remoção de fósforo presente em solução padrão de KH_2PO_4 , por *Lithothamnium*.

Durante o experimento foram coletadas alíquotas de 10 mL. A coleta da primeira alíquota foi realizada 15 minutos após o contato entre o *Lithothamnium* e as soluções de KH_2PO_4 . Pelos 330 minutos seguintes as coletas tiveram intervalo de 30 minutos, totalizando 12 alíquotas coletadas nesse período. A partir de 1275 minutos foram coletadas 7 alíquotas com intervalo de 30 minutos entre as coletas, até completar o período de 1455 minutos. A duração do experimento foi de 1455 minutos, e no intervalo entre 345 e 1275 minutos não houve coleta de amostras.

4.3.1.3 Análise das alíquotas coletadas

As alíquotas coletadas foram analisadas quanto ao pH, a condutividade, a turbidez e temperatura de acordo com a metodologia adotada para o funcionamento dos equipamentos descritos no Quadro 3.

Quadro 3 - Metodologias adotadas para determinação dos parâmetros pH, condutividade, turbidez e temperatura.

Parâmetro	Equipamento	Modelo
pH	pHmetro	Qx 1500 plus
Condutividade	Condutivímetro	Digimed DM-32
Turbidez	Turbidímetro	HI 93703
Temperatura	pHmetro	Qx 1500 plus

4.3.1.4 Determinação de fósforo dissolvido

A leitura da concentração analítica de ortofosfato foi realizada em espectrofotômetro UV/Vis, Hach DR3900. A calibração do equipamento seguiu o método de adição padrão,

recomendado pela APHA (2012) em 4500-P (E) e as cubetas utilizadas eram de vidro de 1 polegada. Adicionalmente foram realizadas leituras de absorvância e transmitância nestas alíquotas.

Após filtração a vácuo utilizando uma bomba New Pump, acessórios para filtração e membrana de nitrato de celulose 0,45 μm , as alíquotas foram diluídas e preparadas de acordo com o método colorimétrico do ácido ascórbico, 4500-P (E), padrão para análise de fósforo dissolvido em águas e esgotos (APHA, 2012).

Nesse método ocorre a reação entre o molibdato de amônio e o tartarato de antimônio e potássio em meio ácido, com o ortofosfato, onde há formação de ácido fosfomolibdico. Este em presença de ácido ascórbico é reduzido à azul de molibdênio, cuja cor é proporcional à concentração de fósforo presente na amostra. As concentrações de fósforo lidas no espectrofotômetro foram dadas em mg.L^{-1} .

4.3.2 Ensaio de remoção do fósforo presente em lixiviado de aterro sanitário

4.3.2.1 Caracterização da área de coleta e amostragem de lixiviado

O município de Seropédica está localizado no estado do Rio de Janeiro, inserido na Região Hidrográfica II (RH II) vista na Figura 5, com definição aprovada pela Resolução CERHI-RJ nº 107, de 22 de maio de 2013.

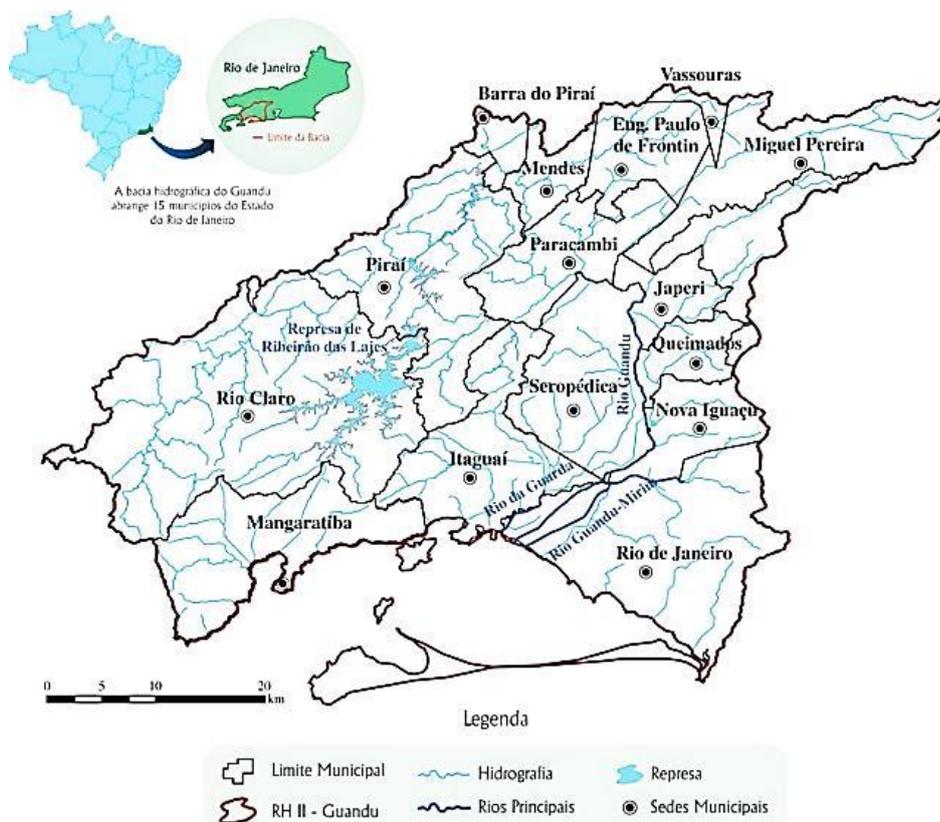


Figura 5 - Região Hidrográfica II (RH II), do estado do Rio de Janeiro/Brasil. Fonte: Comitê da Bacia Hidrográfica do Guandu (2011).

O CTR Rio localiza-se no município de Seropédica na latitude de $22^{\circ}47'14.24''\text{S}$ e longitude $43^{\circ}45'13.02''\text{O}$, e está indicado na Figura 6.

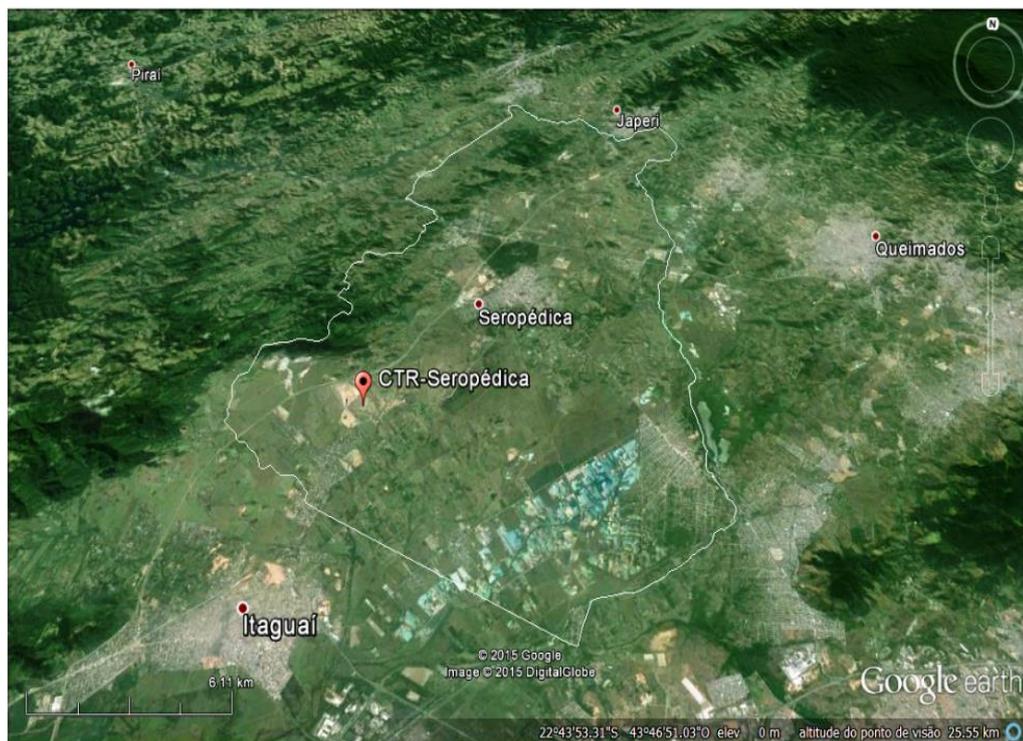


Figura 6 - Localização do CTR Rio, em Seropédica. Fonte: Ciclus (2016).

O CTR Rio está situado a 10 km do centro do município de Seropédica/RJ e a 6 km do município de Itaguaí (VEREDA, 2007). Possui uma ETL, conforme mostra a Figura 7, onde são tratados cerca de 250 m³ de lixiviado por mês, dos 500 a 600 m³ desse efluente que são gerados diariamente no aterro sanitário.



Figura 7 - Vista aérea da Estação de Tratamento de Lixiviado do CTR-Rio. Fonte: Ciclus (2016).

Em 2016 foram coletados no tanque receptor de lixiviado, aproximadamente, 50 L de lixiviado bruto, conforme mostra a Figura 8, utilizando um recipiente graduado de plástico amarrado a uma corda. Esse material foi armazenado em uma bombona de polietileno e, posteriormente, utilizado nos experimentos.



Figura 8 - Lixiviado bruto do CTR Rio. A) Tanque receptor. B) Coleta. C) Armazenamento.

4.3.2.2 Caracterização do lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado bruto foi filtrado a vácuo utilizando membrana de nitrato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$. Tanto o lixiviado bruto como o filtrado foram analisados quanto aos parâmetros pH, condutividade, turbidez e temperatura de acordo com a metodologia adotada para o funcionamento dos equipamentos descritos no Quadro 3, do subitem 4.3.1.3.

Para determinar a quantidade de fósforo dissolvido, as alíquotas de lixiviado bruto e filtrado foram diluídas e preparadas de acordo com o método colorimétrico do ácido ascórbico, 4500-P (E), padrão para análise de fósforo em águas e esgotos (APHA, 2012), conforme aquele utilizado no ensaio para remoção de fósforo dissolvido presente em soluções padrão de KH_2PO_4 .

4.3.2.3 Jar Test contendo lixiviado de aterro sanitário e *Lithothamnium*

Nesse ensaio, o lixiviado de aterro sanitário foi utilizado como sorvato e fonte de fósforo inorgânico enquanto o *Lithothamnium* foi utilizado como sorvente. Os experimentos foram conduzidos em *Jar Test*, escala de bancada, batelada e em triplicata.

No equipamento foram introduzidos 6 béqueres e a cada um foi adicionado 1 L de lixiviado. O mesmo volume de lixiviado foi submetido, sob rotação de 180 rpm, a interação

com diferentes quantidades de *Lithothamnium*, pois foram adicionados simultaneamente a esses béqueres 1, 5, 10, 20, 30 e 40 g de *Lithothamnium*, como mostra a Figura 9.



Figura 9 - Ensaio de sorção com lixiviado e *Lithothamnium*.

O experimento ocorreu durante 24 horas e durante o experimento foram coletadas alíquotas de 10 mL. A coleta da primeira alíquota foi realizada 15 minutos após o contato entre o *Lithothamnium* e o lixiviado. O procedimento de coleta das demais alíquotas seguiu o descrito no ensaio para remoção de fósforo das soluções de KH_2PO_4 .

4.3.2.4 Análise das alíquotas coletadas

As alíquotas coletadas foram analisadas quanto aos parâmetros pH, condutividade, turbidez e temperatura de acordo com a metodologia adotada para o funcionamento dos equipamentos descritos na descritos no Quadro 3, do subitem 4.3.1.3.

4.3.2.5 Determinação de fósforo dissolvido

Após filtração a vácuo as alíquotas a serem analisadas foram diluídas e preparadas de acordo com o método colorimétrico do ácido ascórbico, 4500-P (E), padrão para análise de fósforo em águas e esgotos (APHA, 2012), conforme aquele utilizado no ensaio para determinação de fósforo dissolvido nas soluções de KH_2PO_4 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 *Lithothamnium calcareum*

5.1.1 Tamanho de partículas

A área superficial específica de um sólido varia em função de sua granulometria. Foi realizado um ensaio granulométrico com o *Lithothamnium* e os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Ensaio de distribuição granulométrica do *Lithothamnium*.

Abertura (mm)	Massa (g)	%	
		Massa retida	Massa acumulada
2,360	0,10	0,02	0,02
0,850	8,80	1,76	1,78
0,300	470,60	94,12	95,90
0,212	18,20	3,64	99,54
0,150	1,20	0,24	99,78
0,075	0,40	0,08	99,86
<0,075	0,20	0,04	100,00
Total	500	100,00	

Nota-se que a maior porcentagem em massa de *Lithothamnium* ficou retida entre as peneiras de abertura 0,212 mm e 0,850 mm, com destaque para a massa retida de aproximadamente 94% na malha com abertura de 0,300 mm, conforme mostra a Figura 10.

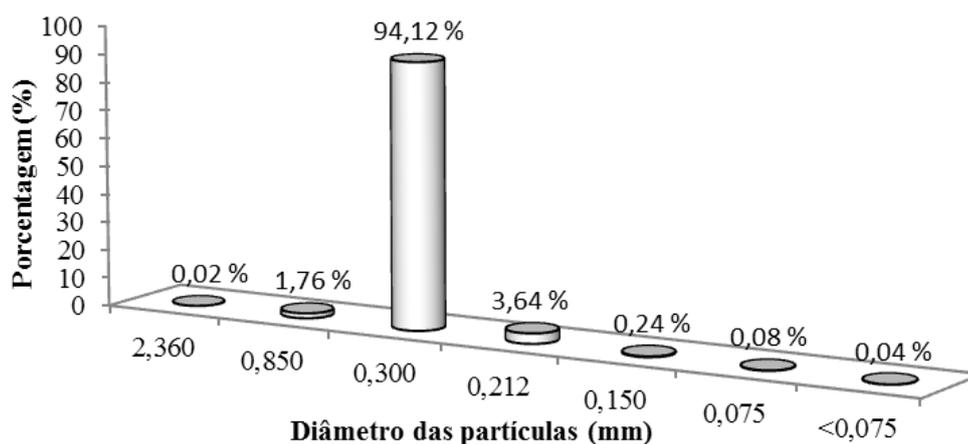


Figura 10 - Porcentagem mássica de *Lithothamnium* retida em peneiras granulométricas.

A distribuição granulométrica da amostra de *Lithothamnium* avaliada está representada pela curva mostrada na Figura 11, relacionando os diâmetros das partículas na abcissa com a porcentagem acumulada passante à esquerda e a porcentagem retida, à direita.

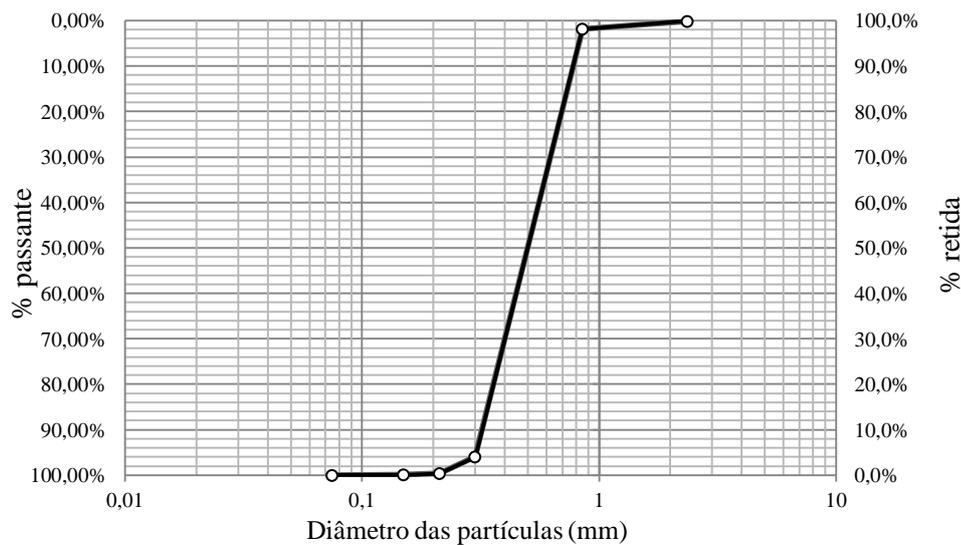


Figura 11 - Curva granulométrica do *Lithothamnium calcareum*.

A fração da amostra que atravessa uma dada peneira diminui à medida que a abertura da malha diminui. De acordo com a NBR 6502/95 uma rocha sedimentar calcária que apresente grãos de diâmetro compreendidos na faixa granulométrica encontrada pode ser considerada, quanto à textura, semelhante a areia média.

A utilização de *Lithothamnium* com 0,300 mm de diâmetro de partícula nos experimentos em *Jar Test* baseou-se nos resultados obtidos nesse ensaio granulométrico, onde foi adotada a fração que apresentou maior porcentagem.

5.1.2 Morfologia e composição elementar

A micrografia obtida por MEV (Figura 12) mostra a morfologia do *Lithothamnium*.

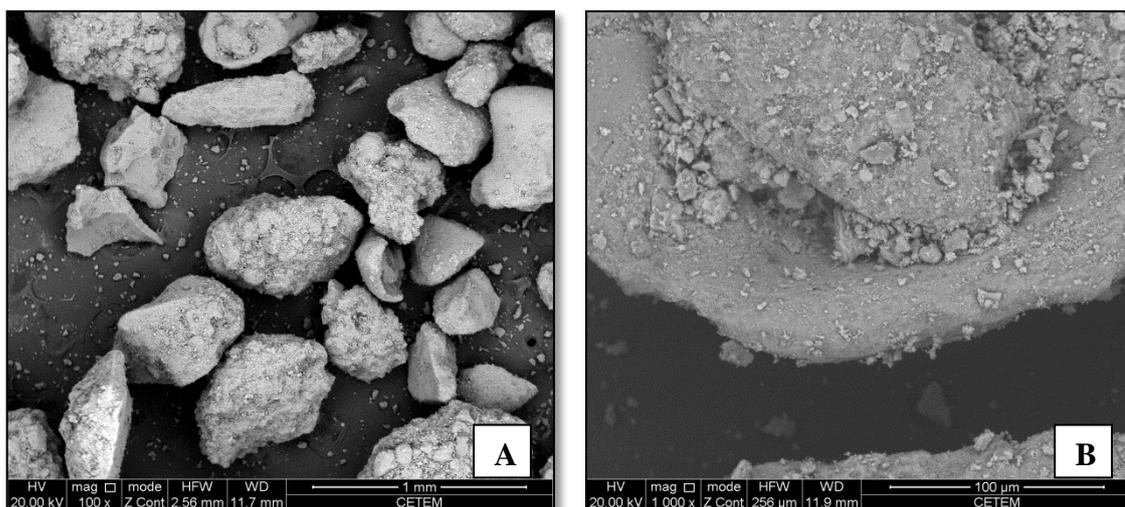


Figura 12 - Morfologia do *Lithothamnium* identificada em MEV. A) Micrografia com resolução de 1mm e ampliada 100 x de variados grânulos de *Lithothamnium* sobre o meio suporte. B) Imagem de parte de um grânulo de *Lithothamnium* com resolução de 100 µm e ampliação de 1000 x.

Observa-se a presença de partículas de formas irregulares, caracterizadas pela existência de um aglomerado sólido com sulcos entre pequenas elevações e diversos fragmentos desse material encontrados na superfície dos grânulos. A composição elemental desses grânulos é diversificada e o mapeamento da distribuição de elementos químicos pode ser feito em EDS, conforme observado na Figura 13.

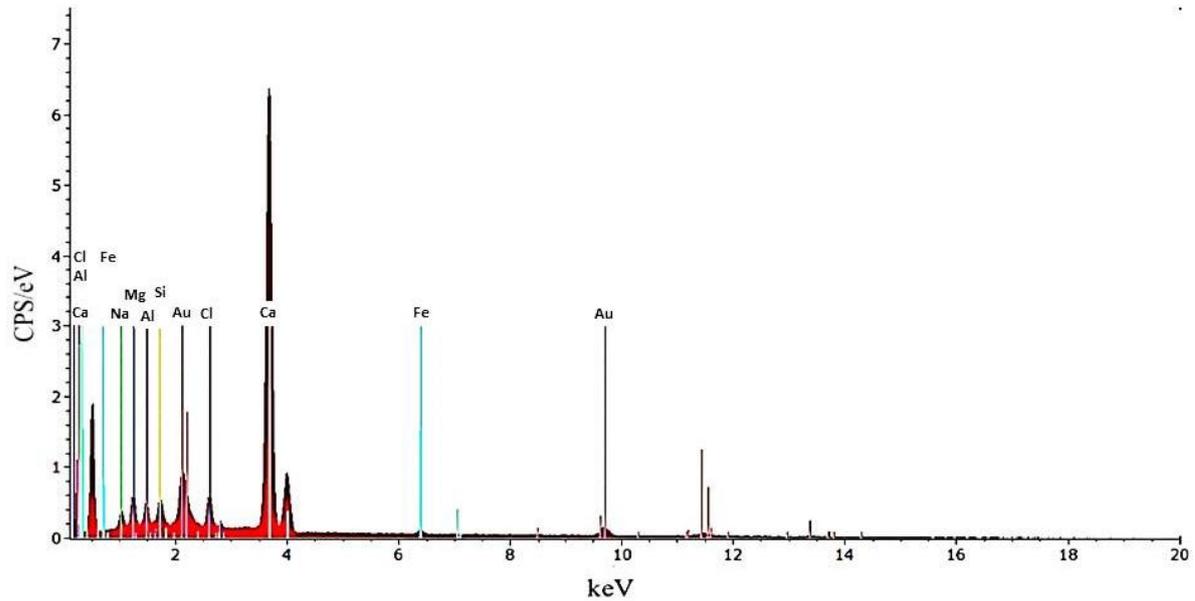


Figura 13 – Espectro composicional do *Lithothamnium* analisado em EDS.

Há presença de cálcio e outros elementos no material analisado como ferro, sódio, alumínio, cloro, magnésio, oxigênio e silício. Analisando o espectro do *Lithothamnium* obtido por dispersão de energia associado ao MEV, percebe-se que o pico de maior energia alcança 6,4 cps/eV enquanto os demais estão abaixo de 4,0 cps/eV. Esse pico está associado ao cálcio.

Na Figura 14, dois pontos da superfície de um grânulo estão destacados: o ponto 1 que representa a porção de fragmentos aderidos à superfície e o ponto 2, que representa a área superficial livre.

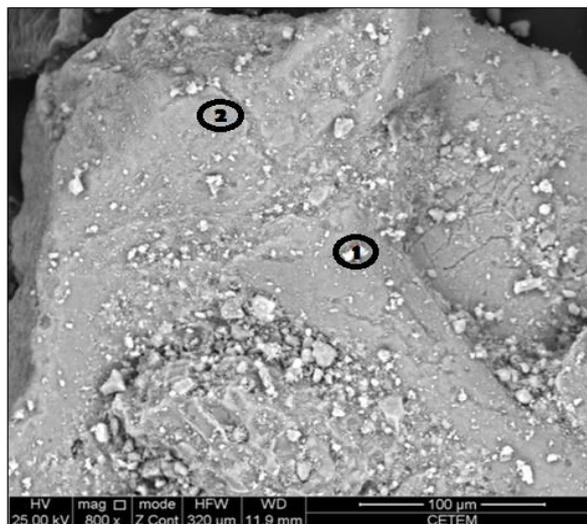


Figura 14 - Área superficial do *Lithothamnium* identificada em MEV com representação nos pontos 1 e 2. Imagem ampliada 800 x, com resolução de 100 µm.

Fazendo uma correlação entre MEV e EDS é possível associar os pontos 1 e 2 destacados na área superficial do *Lithothamnium* a seus respectivos espectros composicionais 1 e 2, mostrados na Figura 15.

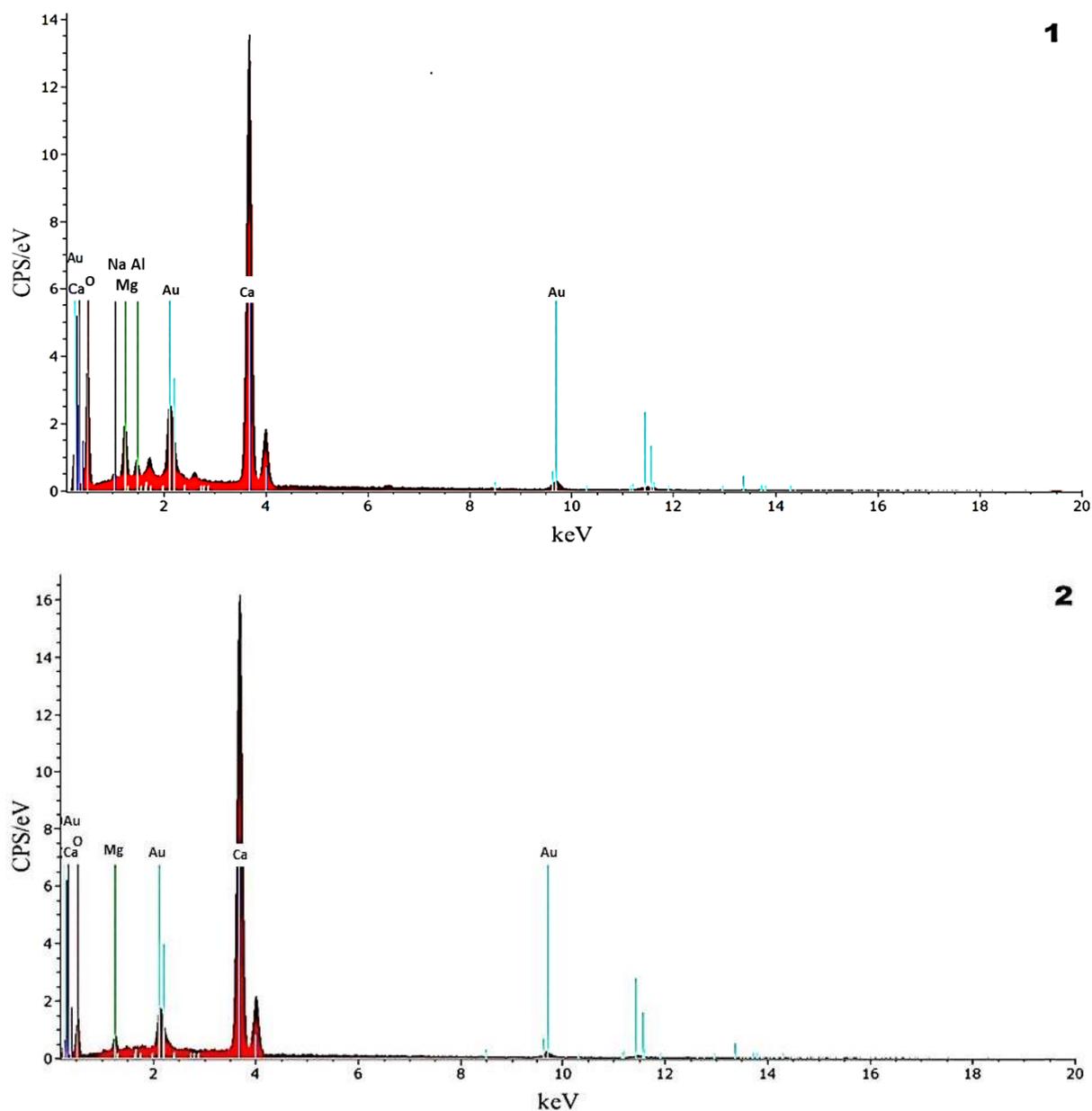


Figura 15 - Espectro composicional do *Lithothamnium* analisado por EDS. 1) Espectro composicional da área 1. 2) Espectro composicional da área 2.

Tanto a área livre superficial do *Lithothamnium* como os fragmentos aderidos a ela, apresentam composições semelhantes, com o pico de maior energia associado ao elemento cálcio. Na área 1 foi registrada ainda a presença de sódio, alumínio, oxigênio e magnésio e na área 2 a presença de oxigênio e magnésio.

Baseando-se nos aspectos morfológicos e composicionais observados é possível afirmar que os fragmentos aderidos à superfície do *Lithothamnium* pertencem a este material e

podem estar relacionados ao período de formação dos rodolitos ou ao desgaste que sofre constantemente no fundo do mar.

Outra análise morfológica e composicional elementar foi realizada em uma amostra de *Lithothamnium* macerada, que alcançou granulometria menor que 0,075 mm. A área selecionada para análise está circulada na Figura 16.

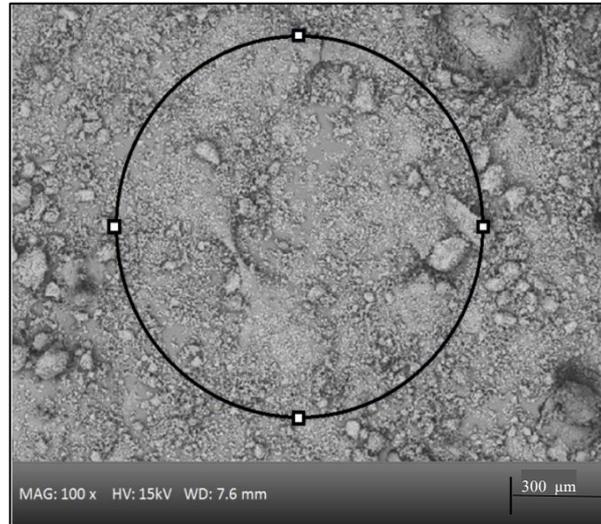


Figura 16 – *Lithothamnium* com granulometria <0,075 mm analisado em MEV, com resolução de 300 μm e ampliada 100 x.

A composição elementar da área selecionada é mostrada no espectro da Figura 17.

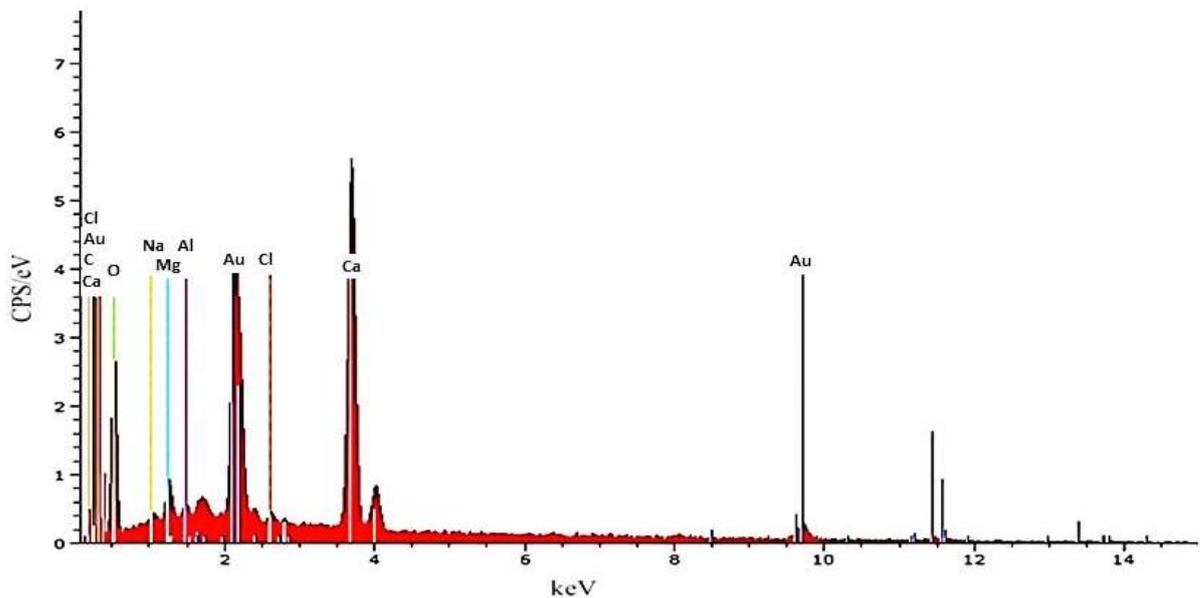


Figura 17 - Espectro composicional do *Lithothamnium* com granulometria <0,075 mm.

Não foram encontradas variações entre a composição da superfície e do interior dos grânulos. Assim, os elementos encontrados nas amostras analisadas independem da granulometria do *Lithothamnium*. O ouro registrado nos espectros de EDS é proveniente do preparo da amostra.

5.1.3 Teor de óxidos

A análise semi-quantitativa referente aos elementos que compõem o *Lithothamnium* foi realizada em espectrometria por fluorescência de raios x, onde os resultados são expressos em porcentagem (%), calculados como óxidos e normalizados a 100%, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 - Teor de óxidos do *Lithothamnium* obtidos em espectrometria por fluorescência de raio-x.

Óxidos	Teor (%)
P ₂ O ₅	<0,10
K ₂ O	<0,10
TiO ₂	<0,10
SrO	0,39
Fe ₂ O ₃	0,48
ClO	0,52
Al ₂ O ₃	0,56
SO ₃	0,58
Na ₂ O	0,72
SiO ₂	1,60
MgO	3,50
CaO	46,50
PPC	44,90

Nos teores de óxidos obtidos 46,5 % refere-se ao óxido de cálcio, 8,6% aos demais elementos presentes na amostra e 44,9% a PPC. Há predominância do CaO em relação aos demais teores e pode-se observar que há presença de fósforo no *Lithothamnium* em pequenas quantidades. De acordo com CETEM (2005b) quando o calcário é calcítico, na etapa da calcinação há uma redução de 44% na massa original do CaCO₃ em decorrência da liberação do CO₂. Portanto, a redução de 44,9% da massa do material analisado após a calcinação é proveniente da liberação de CO₂ durante o processo.

A soma do teor de óxido de cálcio com o de massa de CO₂ perdida representa 91,4% de 1g da amostra analisada. O material submetido à calcinação, o *Lithothamnium*, apresenta majoritariamente em sua composição o carbonado de cálcio (CaCO₃), que sob altas temperaturas se decompõe em CaO e CO₂. Baseando-se em relatos de Guimarães (1998b), de que para uma rocha ser carbonáticas deve apresentar 71,47% de óxido de cálcio, após calcinação, o *Lithothamnium* pode ser identificado como uma rocha carbonática.

5.1.4 Identidade mineralógica

A identificação de grupos funcionais superficiais do *Lithothamnium* foi realizada por espectroscopia de IV. A espectrometria na região do infravermelho destacou três bandas resultantes de vibrações moleculares em números de ondas aproximados de 1411 cm⁻¹, 873, cm⁻¹ e 713 cm⁻¹. A primeira é atribuída ao estiramento assimétrico ν_{as} (CO) e as demais, menos intensas, a deformações angulares, respectivamente, fora do plano γ (CO₃) e no plano δ_d (OCO). Outras bandas como a de absorção próxima a 2521 cm⁻¹ indica presença de HCO₃⁻ e aquela em 3412cm⁻¹corresponde ao estiramento de HO⁻. As bandas de absorção de radiação infravermelha identificadas na amostra analisada podem ser observadas na Figura 18.

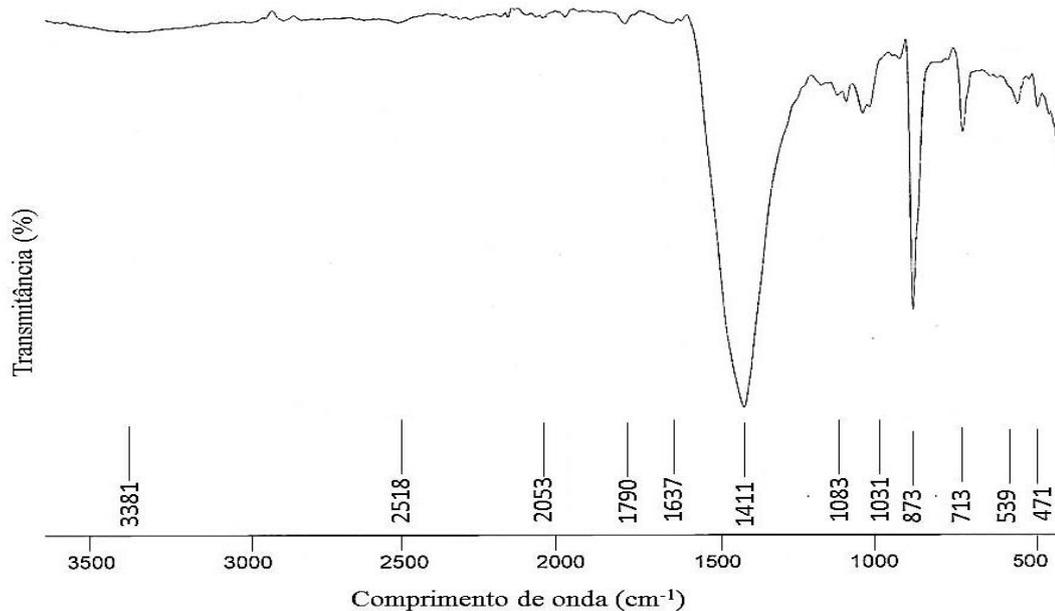


Figura 18 - Espectro de IV do *Lithothamnium*.

A fração de matéria orgânica presente na amostra analisada pode ser considerada insignificante para o presente estudo, tendo em vista que não são visualizadas bandas relevantes em números de ondas característicos de ligações feitas entre carbono e outros elementos.

5.1.5 Aspectos estruturais

A análise mineralógica qualitativa foi realizada por difratograma de raio-x, apresentado na Figura 19, onde observa-se a marcação de pontos coloridos em azul, vermelho e verde, com alta incidência da primeira, pouquíssimas áreas verdes e as azuis em quantidades intermediárias.

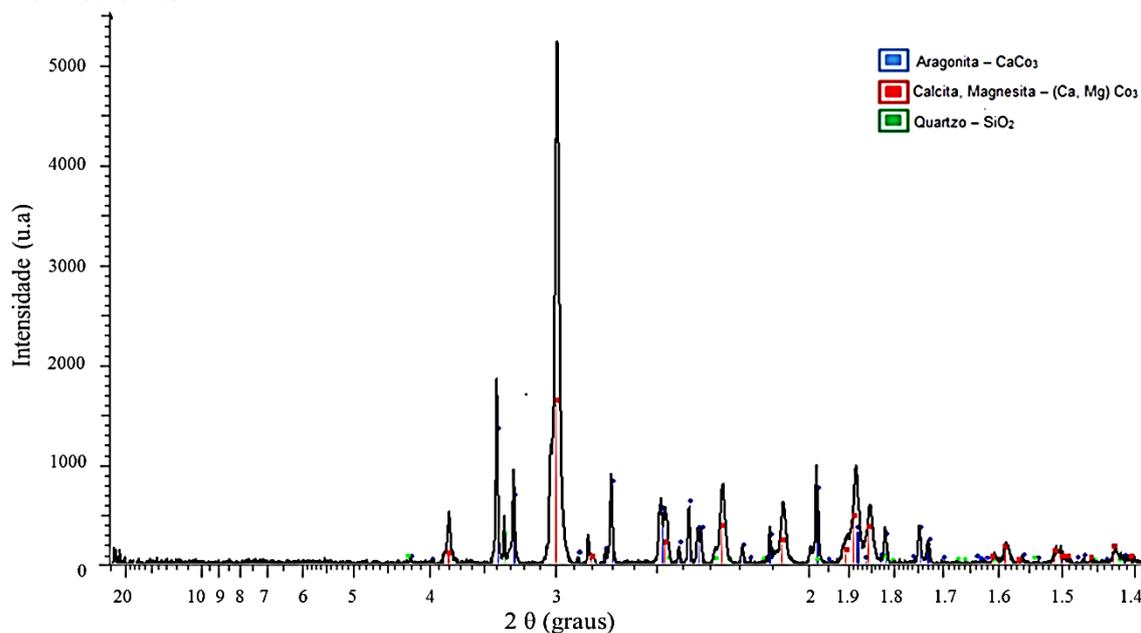


Figura 19 - Difratograma do *Lithothamnium*.

A área azul revela a presença de aragonita (CaCO_3), a vermelha representa a calcita/magnesita $\{(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3\}$ e a verde, o quartzo (SiO_2). O cálcio encontra-se ligado ao carbonato, formando CaCO_3 , majoritariamente na forma de calcita. O retículo cristalino da calcita se rearranja no espaço com estrutura cristalina romboédrica ou trigonal, o que implica em uma boa clivagem desse material, sob leves pressões. Segundo Han et al. (2005) a calcita é a fase mais estável em temperatura ambiente, enquanto a aragonita e a vaterita são polimorfos metaestáveis que facilmente transformam-se em calcita. O espectro de Raman obtido a partir da análise do *Lithothamnium* com granulometria 0,300 mm é mostrado na Figura 20.

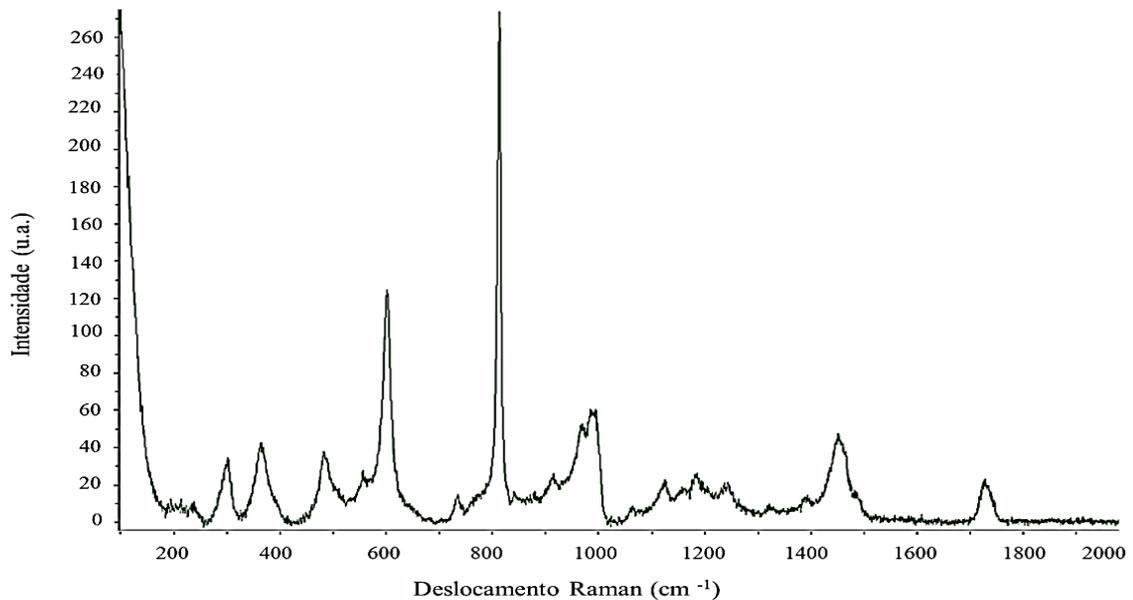


Figura 20 - Espectro de Raman do *Lithothamnium*.

Esse espectro foi sobreposto ao espectro de Raman obtido a partir de análise do CaCO_3 e o resultado é mostrado na Figura 21.

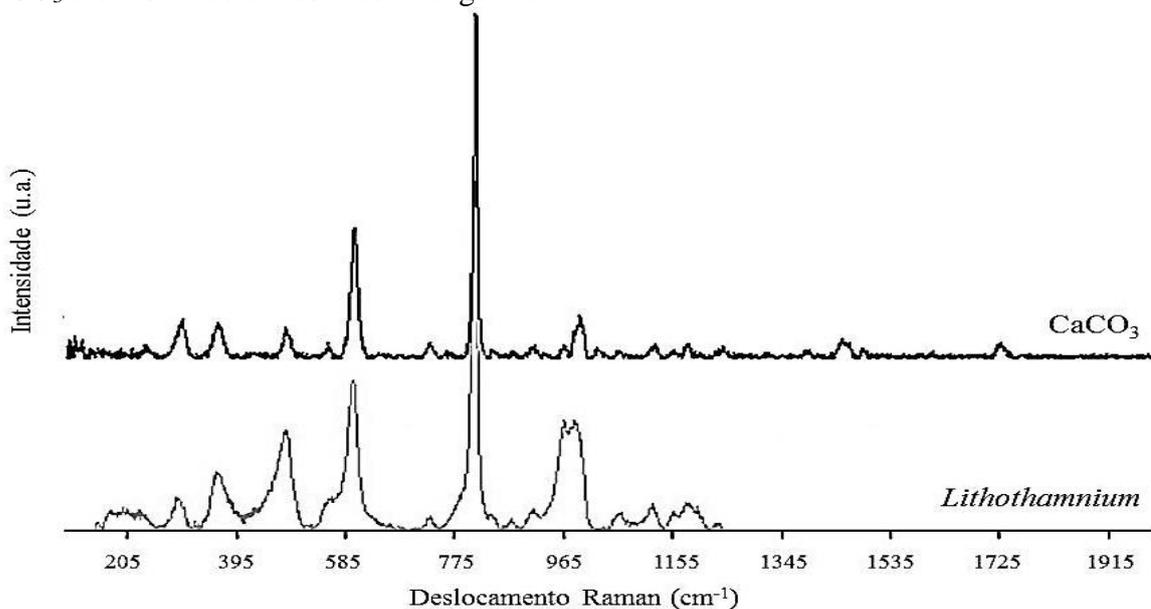


Figura 21 - Espectro de Raman do *Lithothamnium* comparado ao espectro de CaCO_3 .

Comparando os dois espectros pode-se afirmar que na amostra analisada de *Lithothamnium* predomina CaCO_3 em relação a outros componentes presentes em menor quantidade.

No espectro do *Lithothamnium* pulverizado foi registrado um pico em 1085 cm^{-1} que é referente a presença de Mg em calcita como mostra a Figura 22. Esse pico também indica que essa proporção de Mg é $<3,9\text{ mol\%}$ de MgCO_3 (BISCHOFF et al., 1985).

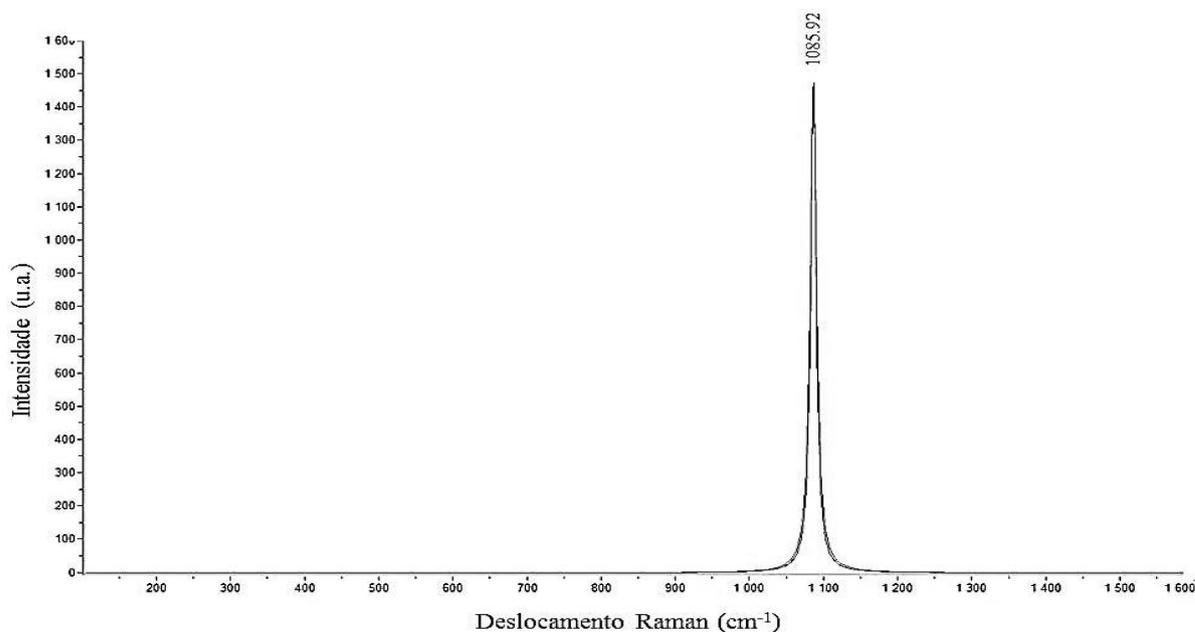


Figura 22 - Espectro de Raman do *Lithothamnium* pulverizado

Esses resultados corroboram aqueles obtidos nas demais técnicas de caracterização utilizadas.

5.1.6 Variação mássica sob aquecimento

Após submeter o *Lithothamnium* a aquecimento, resfriamento e posterior pesagem, foram obtidos os dados referentes à variação mássica, que são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Variação mássica do *Lithothamnium* sob aquecimento.

Amostras	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Varição (g)
1	4,9999	4,9695	0,0304
2	5,0003	4,9706	0,0324
3	5,0000	4,9727	0,0273
Média			0,0283

Com a diferença entre a massa inicial e final aferidas, foi calculada a variação de massa em cada amostra analisada. Em seguida, a média entre os três resultados obtidos foi determinada em $0,0283\text{ g}$, que representa $0,6\%$ da massa total. Essa variação de massa pode ser atribuída à perda de água por evaporação ou à decomposição térmica do CaCO_3 .

Diante da possibilidade do *Lithothamnium* sofrer decomposição térmica quando submetido a aquecimento foi realizada uma análise termogravimétrica de uma amostra desse material, mediante reação gás-sólido, e o termograma gerado é mostrado na Figura 23.

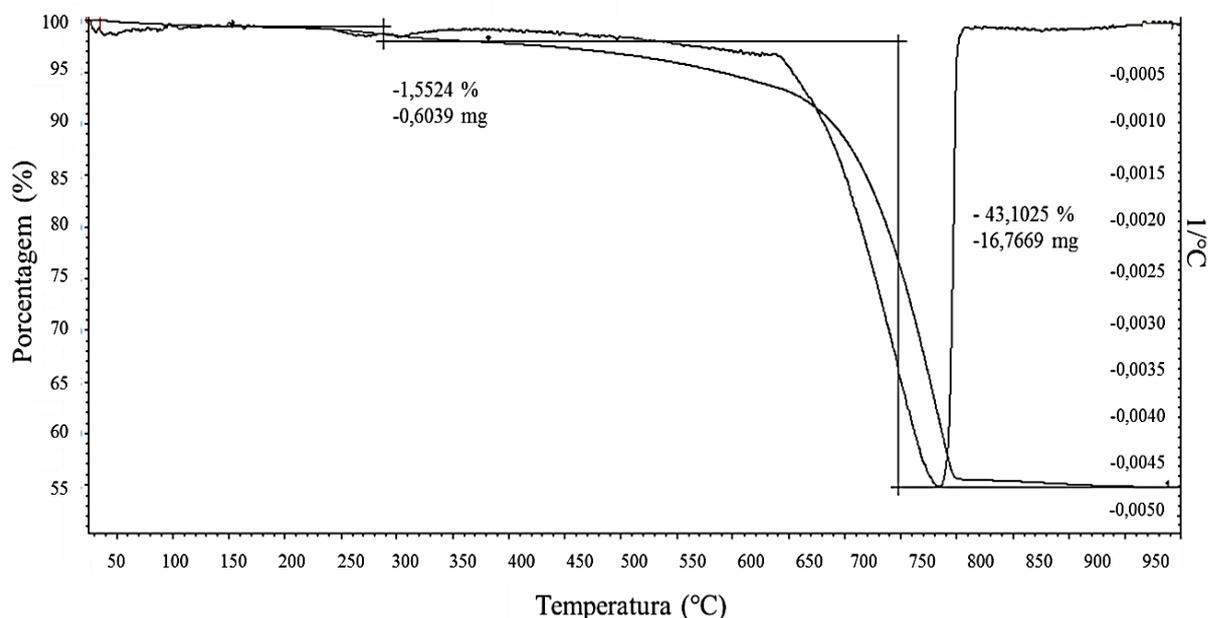


Figura 23 - Análise termogravimétrica do *Lithothamnium*.

Em 298,15 K (25°C) tem-se 100% da massa pesada e esta sofre pequenas variações até o equipamento alcançar 560,15 K (287°C). Nesta temperatura foi registrada uma perda de 0,6039 mg, que corresponde a 1,5524% de redução da massa inicialmente pesada de *Lithothamnium*, provavelmente devido a perda de água adsorvida fisicamente na superfície do material.

A partir dessa temperatura há uma redução significativa daquela massa até atingir 1058,15 K (785°C), onde a perda de massa total registrada foi de 16,7669 mg, que representa 43,1025% da massa inicial. Na faixa de temperatura de 700-750°C os únicos produtos de decomposição do CaCO_3 são CaO e CO_2 . Nessa região de temperatura ocorre a maior taxa de decomposição térmica e liberação de CO_2 . Em temperatura mais altas não há variação de massa, o que significa que o material foi calcinado em 1058,15 K (785°C).

5.1.7 Área superficial e porosidade

Silva (2008) afirmou que a área específica ou área de superfície total do sólido por unidade de massa é um parâmetro crucial a ser determinado, pois nela reações se processam. Para Cessa (2009) estudos relacionados à área superficial específica de sólidos necessitam também de uma avaliação da porosidade dos sólidos, para ajudar na compreensão das possíveis variações da área superficial específica. Chiossi (2015) classificou as rochas quanto à porosidade em extremamente porosa (50%), muito porosa (10-30%), bastante porosa (5-10%), medianamente porosa (2,5-5%), pouco porosa (1-2,5%) e muito compacta (1%).

Quanto ao CaCO_3 menciona que apresenta 5-12% de porosidade e diante dessa classificação está inserido no contexto das rochas bastante porosas. Salvador et al., (2003) afirma que a rocha calcária comercial apresenta porosidade na faixa de 3 a 35% que está quase exclusivamente relacionada à presença de macroporos. O percentual de microporos é praticamente desprezível e a área superficial específica varia de 1 a $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Os microporos (0 - 2 nm) possuem elevada área superficial interna (GREGG & SING, 1983) enquanto a superfície dos meso (2 - 50 nm) e macroporos (> 50 nm) constituem a área superficial externa. Esta aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (HOWARD & MIDGLEY, 1981). No *Lithothamnium*, a área superficial externa é maior que a área superficial interna e, portanto, é maior a quantidade de meso ou macroporos em relação à presença de microporos.

Diferentes métodos podem ser aplicados na análise da área superficial, volume e tamanho de poro de um sólido. A Tabela 8 mostra a avaliação desses parâmetros em uma amostra sem calcinação de *Lithothamnium* e no Anexo I consta a mesma avaliação em uma amostra calcinada e demais resultados da análise.

Tabela 8 - Análise da área superficial, volume e tamanho de poro do *Lithothamnium* sem calcinação.

Área superficial	Valores (m² . g⁻¹)
Área superficial de um ponto P/P ₀ = 0.200804666	1.9041
Área superficial BET	1.5741
Volume de poro	Valores (cm³ . g⁻¹)
Adsorção de ponto único - volume total de poros menores que 1337.844 Å de diâmetro em P/P ₀ = 0.985452195	0.009110
Dessorção de ponto único - volume total de poros menores que 665.424 Å de diâmetro em P/P ₀ = 0.970243868	0.007118
Tamanho do poro	Valores (Å)
Largura média dos poros de adsorção (4v/A de BET)	231.5122
Largura média dos poros de dessorção (4v/A de BET)	180.8824

Após a calcinação diminuiu a área superficial, o volume de poro e a largura média dos poros (BET) do *Lithothamnium*. Já o diâmetro médio dos poros de adsorção e dessorção BJH aumentaram. Nas amostras, calcinada e sem calcinação, os valores de diâmetro de poros na adsorção foram superiores aos valores de dessorção e Lowell e Shields (1991) recomenda que seja considerada a isoterma de dessorção, pois o valor da pressão relativa na dessorção corresponde a uma condição mais estável.

Fazendo uma comparação entre a capacidade sortiva e área específica do *Lithothamnium* com o carvão comercial ativado de Pittsburgh, Pennsylvania - USA que apresenta área específica de 820 m².g⁻¹ (AL-DEGS et al., 2000), é possível observar que a área específica do primeiro é irrisória perante o segundo, bastante utilizado como adsorvente.

Tomasella et al. (2016) relatam em seu estudo que a partir da ativação os carvões podem apresentar uma área superficial entre 450 e 1.500 m².g⁻¹. Em relação ao volume de poros de um carvão ativado, pode apresentar valores entre 0,5 e 1,5 cm³.g⁻¹ e o diâmetro médio aproximadamente 25,9 Å. Pode-se considerar que o *Lithothamnium* apresenta poros largos, porém são rasos.

No ensaio de adsorção física realizado com o *Lithothamnium* admitiu-se, inicialmente, a possibilidade de que uma camada de nitrogênio gasoso seria adsorvida fisicamente na superfície do *Lithothamnium*, o que não foi significativo, conforme mostra a Figura 24, com curvas de adsorção e dessorção equilibradas.

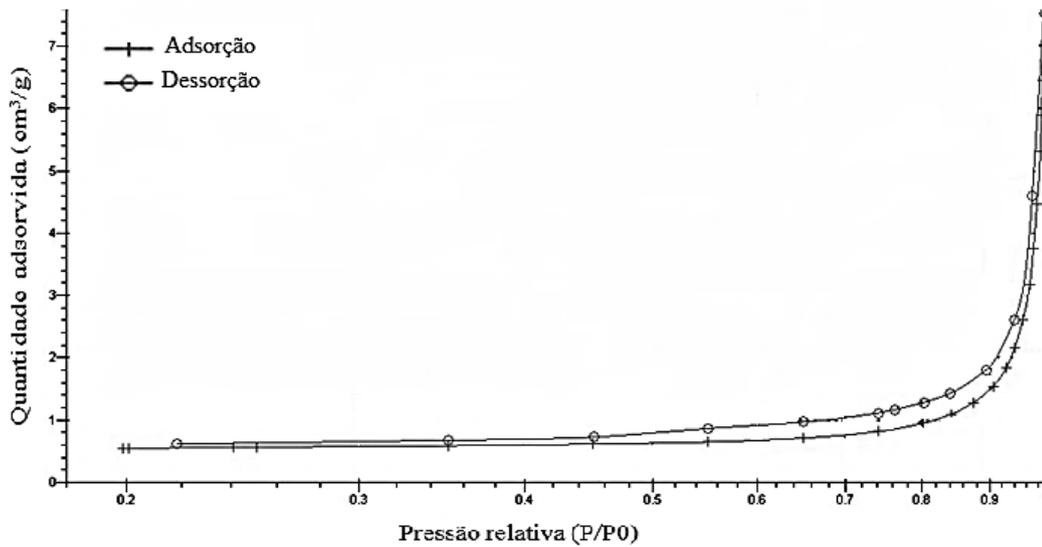


Figura 24 – Adsorção física no *Lithothamnium* utilizando nitrogênio como adsorvato.

De acordo com a classificação de BET a isoterma obtida é do tipo III. Isotermas do tipo III não são comuns e originam sob condições nas quais o gás adsorvente utilizado no processo de adsorção têm maior afinidade intramolecular do que pela superfície do adsorvente, ou seja, a adsorção física não é aplicável. Esse resultado é coerente com os dados obtidos em relação à área superficial, volume e tamanho de poros do *Lithothamnium*.

5.1.8 Carga superficial

O *Lithothamnium* ao entrar em contato com um meio polar como a água adquire carga superficial, que resulta em propriedades interfaciais passíveis de serem elucidadas com a análise de PZ. Como o pH é o fator mais importante que afeta o potencial zeta (AKTAS et al., 2012), esse parâmetro foi avaliado no *Lithothamnium* em contato com água Milli-Q® e com soluções básica e ácida.

Ao colocá-lo em contato com a solução A (KOH 0,5M) e com a solução B (HCl 0,5M) houve variações no pH e mediante esse efeito foi possível determinar seu PIE), além de gerar uma curva de PZ, que pode ser vista na Figura 25.

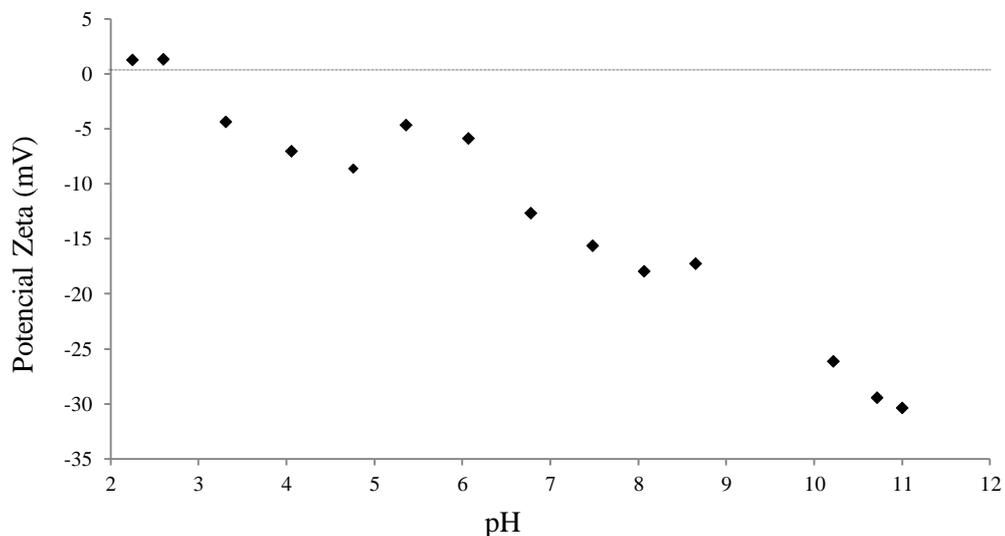


Figura 25 - Potencial zeta do *Lithothamnium* sob variação de pH.

O pH teórico da água Milli-Q® é de 6,998 (RICHÉ, 2006) e após a adição do *Lithothamnium* à água, o pH registrado foi de 10,2. Considerando a elevada pureza do solvente e portanto, a quantidade ínfima de íons presentes, a variação do pH da mistura foi devido aos produtos da dissociação do CaCO₃ em água: hidróxido de cálcio (CaOH), bicarbonato (HCO₃⁻) e hidroxila (OH).

O PZ apresentou valores tanto negativos quanto positivos: a reação com a solução A fez o pH variar de 10,2 a 11,0 e a carga superficial do *Lithothamnium* mostrou-se negativa (-26,2 a -30,4 mV); ao reagir com a solução B, o pH variou entre 10,2 a 3,3 com carga superficial permanecendo negativa (-26,2 a -4,4 mV), enquanto na faixa de pH de 2,6 a 2,3 mostrou-se positiva (1,3 a 1,2 mV).

Para Mahrouqi et al. (2016), ainda não tem uma revisão abrangente de medições de PZ em calcita naturais e em numerosos trabalhos há dados e modelos inconsistentes ou contraditórios. Em seu estudo afirma que o desenvolvimento da carga na superfície da calcita é mais complexo do que as reações simples de protonação e desprotonação que ocorrem na superfície do metal e que o efeito dos íons da rede Ca²⁺, Mg²⁺ e CO₃²⁻ sobre o PZ de um determinado carbonato é idêntico dentro do erro experimental, sendo estes os íons determinantes do potencial na superfície da calcita.

Para Sondi et al. (2009); Zhang e Dawe (2000) as incoerências nos resultados já encontrados estão relacionadas a fatores como a presença de impurezas orgânicas e inorgânicas nas superfícies dos carbonatos de fontes naturais e a incorporação de cátions durante sua formação alterando as propriedades superficiais destes sólidos. Aquele afirmou que os IDPs seriam Ca²⁺, CO₃²⁻ e HCO₃²⁻, que redistribuídos entre a superfície e a solução determinariam a carga superficial e, conseqüentemente, o potencial eletrocinético da calcita.

Villa e Anaguano (2013) afirmou que o PIE indica o intervalo mais adequado do valor de pH para alcançar a remoção eficiente de um determinado contaminante de natureza aniônica ou catiônica. Diante dos resultados experimentais obtidos foi constatado que o PIE do *Lithothamnium* está na faixa de pH entre 3,2 a 2,5 onde o PZ varia entre -4,4 a 1,3 mV. Veneu (2017) observou o PIE do *Lithothamnium* no pH de 4,2 sob diferentes condições, empregando como eletrólito uma solução de 0,01 mM de NaCl e água Milli-Q® além de soluções de HCl 0,1 M e de NaOH 0,01 M para ajuste de pH. No PIE, onde se estabelece o domínio das forças de atração de Van der Waals, uma suspensão é instável. Por conseguinte, sua estabilidade aumenta na medida em que o valor de pH se afasta do PIE (ROSS e MORRISON, 1988). Pode-se afirmar que o *Lithothamnium* se aproxima da estabilidade em soluções tanto ácidas como básicas, desde que apresentem pH em faixa externa a 3,2 a 2,5, especialmente aquelas com pH próximo de 10,2.

5.2 Ensaios de Remoção de Fósforo por *Lithothamnium*

5.2.1 Influência da concentração de fósforo sobre o *Lithothamnium*

A variação nas concentrações de fósforo em solução teve o intuito de verificar a quantidade de fósforo dissolvido que 40 g de *Lithothamnium* removeria da solução, eliminando a interferência de outros íons.

As soluções padrão de KH₂PO₄ foram preparadas com concentrações de 5 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹ e nelas continham, respectivamente, 1,4 mg.L⁻¹, 12,3 mg.L⁻¹ e 152,6 mg.L⁻¹ de fósforo dissolvido. Durante o ensaio foi observado um rápido decréscimo na concentração de fósforo em solução nos primeiros 45 minutos, para todas as soluções utilizadas, como pode ser visto na Figura 26.

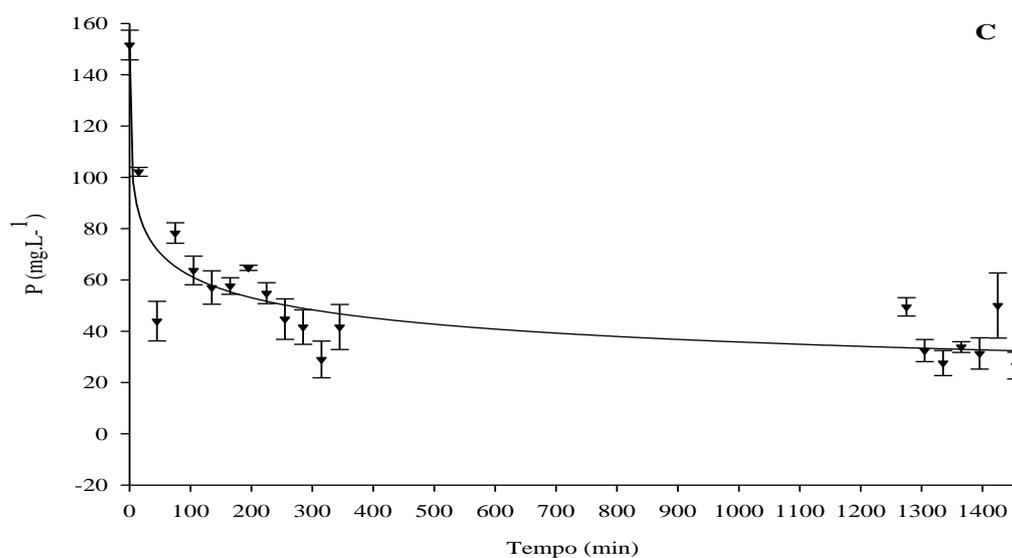
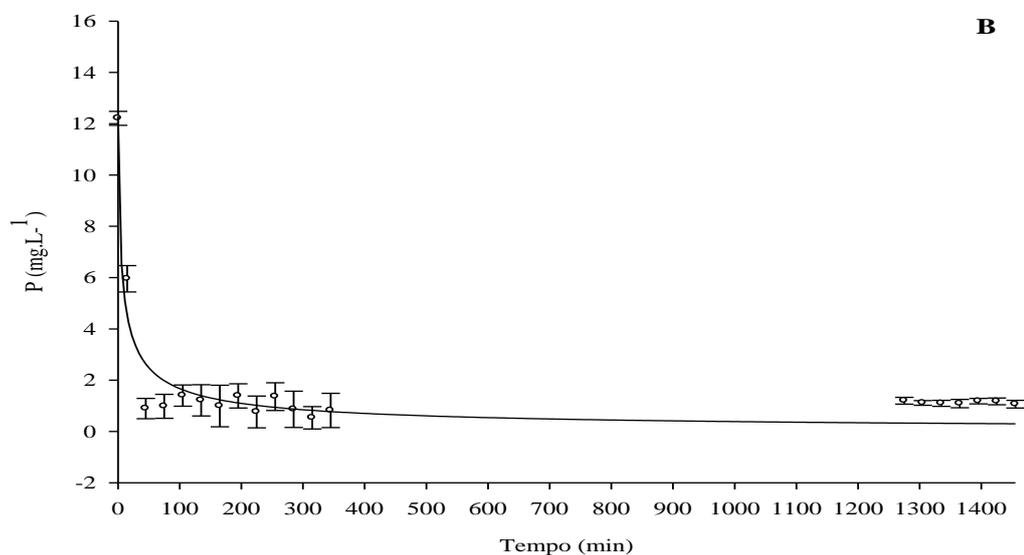
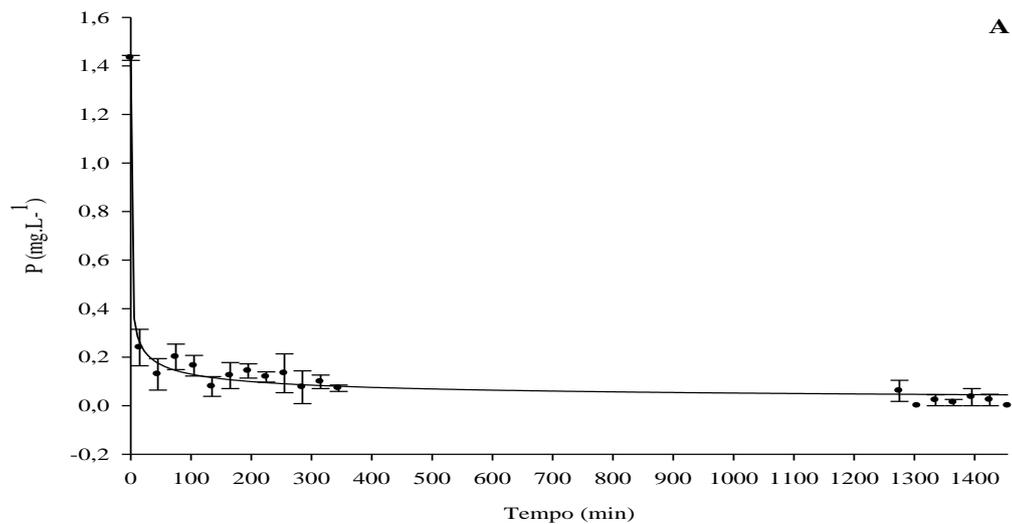


Figura 26 - Efeito da concentração de fósforo dissolvido sobre 40 g de *Lithothamnium* em *Jar Test*, com desvio padrão. A) Concentração inicial de fósforo dissolvido: 1,4 mg.L⁻¹; B) Concentração inicial de fósforo dissolvido: 12,3 mg.L⁻¹; C) Concentração inicial de fósforo dissolvido: 152,6 mg.L⁻¹.

A redução da concentração de fósforo dissolvido em solução, demonstra que há grande afinidade entre sorvente e sorvato. A concentração inicial de fósforo influencia em sua remoção da solução: a remoção é total onde existe 1,4 mg.L⁻¹. A menor fração de fósforo removido é atribuída a solução que apresentava inicialmente 152,6 mg.L⁻¹ de fósforo dissolvido. Após 45 minutos de ensaio, observa-se a diminuição acentuada na taxa de remoção de fósforo para todas as amostras, indicando uma tendência ao equilíbrio. A Tabela 9 mostra a eficiência, em porcentagem, na remoção de fósforo das soluções de KH₂PO₄ por *Lithothamnium*.

Tabela 9 - Eficiência na remoção de fósforo das soluções de KH₂PO₄ por *Lithothamnium*.

Parâmetro	Concentração de P inicial (mg.L ⁻¹)		
	1,4	12,3	152,6
Remoção de P (%)	100	91	83

Onde a concentração de fósforo dissolvido era de 1,4 mg.L⁻¹, a remoção de fósforo alcançou 100% de eficiência. Já com concentração de 12,3 mg.L⁻¹ de fósforo em solução a eficiência alcançada foi de 91%, após 24 horas. A solução que continha 152,6 mg.L⁻¹ de fósforo foi a que apresentou a menor porcentagem de fósforo removido: 83%. A Figura 27 faz uma comparação entre as curvas obtidas como resultado da remoção de fósforo dissolvido nas concentrações de 1,4, 12,3 e 152,6 mg.L⁻¹, por *Lithothamnium*.

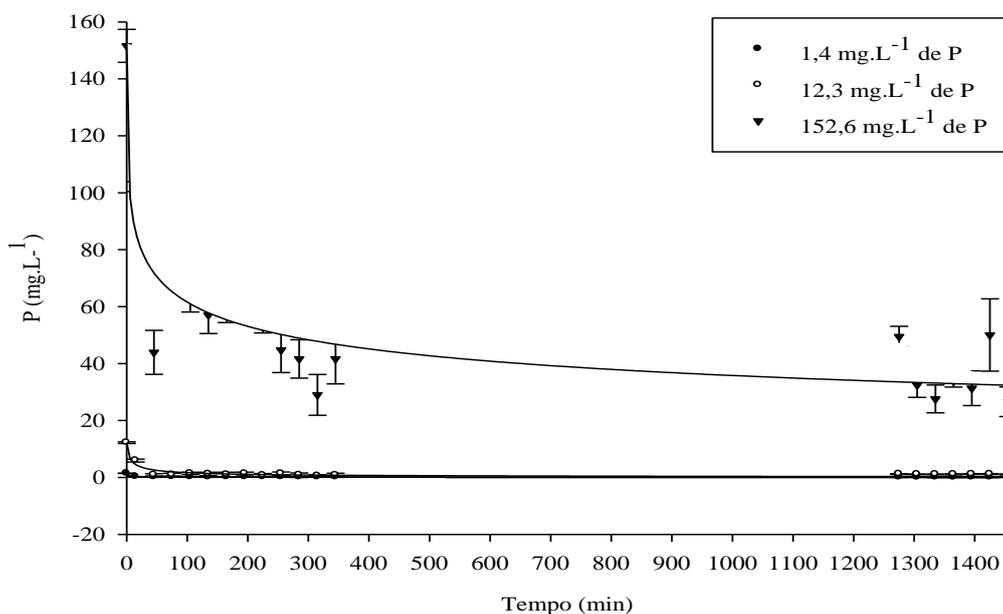


Figura 27 - Comparação entre os efeitos da concentração de fósforo sobre o *Lithothamnium*.

Considerando os dados obtidos, observa-se que a capacidade do *Lithothamnium* remover fósforo em solução é mais lenta com o aumento da quantidade disponível desse elemento, o que sugere que o *Lithothamnium* possui um limite máximo de captação de fósforo em solução de acordo com o tempo.

5.2.1.1 Análise estatística

Os dados obtidos nos experimentos foram avaliados por análise de regressão usando o software SigmaPlot 10.0 para ajuste à um modelo, utilizando a Equação (9).

$$f(x) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x}{a_1}\right)^b}$$

Equação 9

em que:

a = Distância entre uma assíntota e o eixo x;

x_0 = ponto de inflexão na curva; e

b = declive da curva em torno do ponto de inflexão.

Os dados obtidos nos experimentos foram avaliados por análise de regressão e ajustados ao modelo de regressão não linear *Sigmoidal, Logistic*, 3 parâmetros, como pode ser visto na Tabela 10. Todos os parâmetros analisados apresentam normalidade e homogeneidade, com significância estatística.

Tabela 10 - Ajuste das curvas de regressão não linear *Logistic Sigmoidal* com 3 parâmetros, aplicadas ao ensaio realizado entre 40 g de *Lithothamnium* e soluções contendo 1,4, 12,3 e 152,6 mg.L⁻¹ de fósforo.

A	Parâmetros	1,4 mg.L ⁻¹	p-valor	12,3 mg.L ⁻¹	p-valor	152,6 mg.L ⁻¹	p-valor
Coeficientes	a	1,4327	<0,0001	12,2952	<0,0001	152,5553	<0,0001
	b	0,4213	<0,0001	0,6874	0,0001	0,3439	0,0001
	x_0	0,4216	0,2297	6,7890	0,0738	32,1553	0,1327
Coeficiente de determinação	R ² ajustado	0,9875		0,9070		0,8358	
	ANOVA	F	752,0552	<0,0001	93,5969	<0,0001	49,3605
	Normalidade		0,7728		0,1372		0,6455
	Homogeneidade		<0,0001		<0,0001		<0,0001

5.2.1.2 Variação do pH, condutividade elétrica, temperatura e turbidez

A Figura 28 mostra a evolução do comportamento do pH, durante a remoção de fósforo das soluções de KH₂PO₄ com concentrações iniciais de 1,4 mg.L⁻¹, 12,3 mg.L⁻¹ e 152,6 mg.L⁻¹ de P.

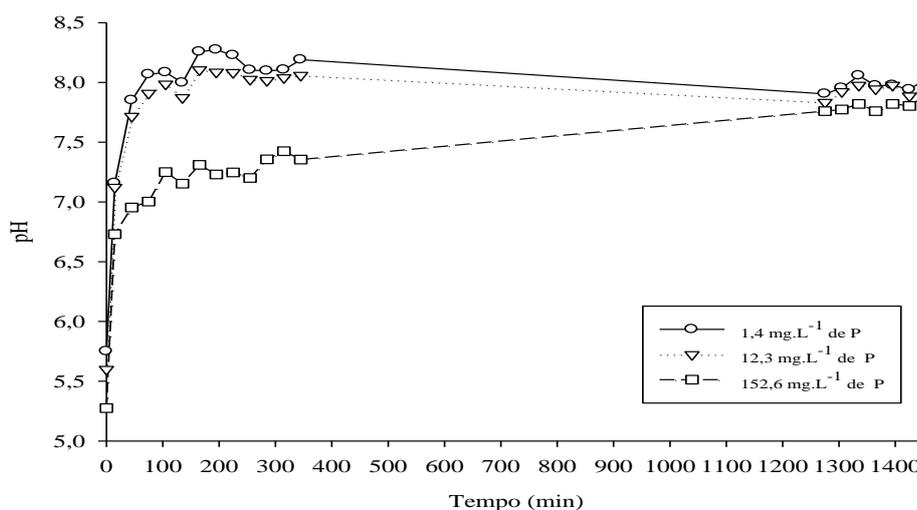


Figura 28 - Variação de pH durante a remoção de fósforo por *Lithothamnium*, das soluções de KH₂PO₄ contendo inicialmente 1,4 mg.L⁻¹, 12,3 mg.L⁻¹ e 152,6 mg.L⁻¹ de P.

O pH inicial das soluções de KH₂PO₄ é ácido (5,75) e à medida que entra em contato com o *Lithothamnium* começa a aumentar tornando-se básico. A elevação do pH é mais acentuada

nos primeiros 15 minutos, sendo continua com pequenas oscilações para todas as soluções até 345 minutos de ensaio.

Após 1275 minutos o pH encontra-se em ligeiro declínio para as soluções que contém 1,4 e 12,3 mg.L⁻¹ de P e continua aumentando para a solução que contém 152,6 mg.L⁻¹ de P. Nesta solução, o íon responsável pelo aumento do pH é liberado mais lentamente para a solução.

Para avaliar a influência dos íons que são liberados pelo *Lithothamnium* sobre o pH de uma solução, foram comparados os resultados obtidos pela medida do pH quando o *Lithothamnium* esteve em contato com água Milli-Q® e com as soluções de KH₂PO₄, nos primeiros 165 minutos de contato. O resultado pode ser visto na Figura 29.

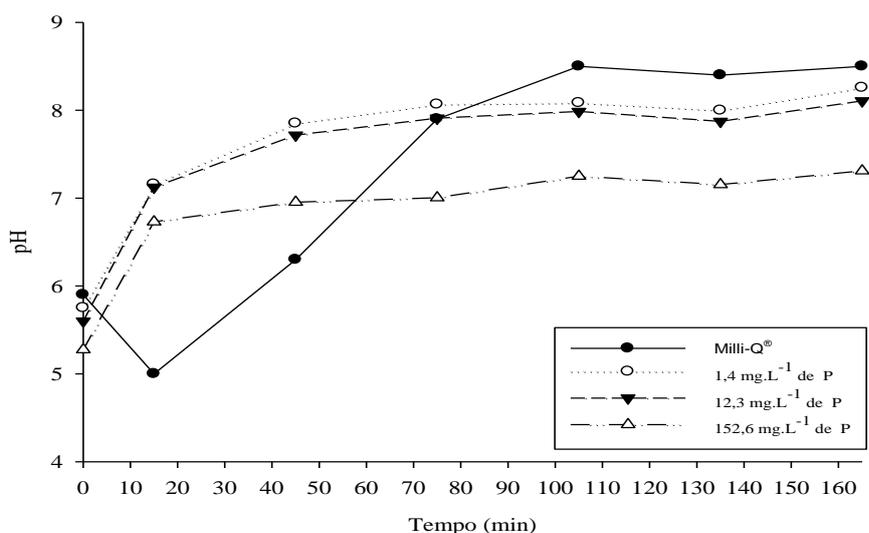
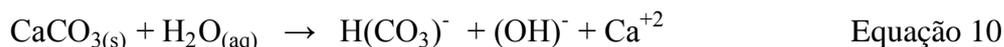


Figura 29 - Variação de pH durante a remoção de fósforo por *Lithothamnium*, das soluções de KH₂PO₄ contendo inicialmente 1,4 mg.L⁻¹, 12,3 mg.L⁻¹ e 152,6 mg.L⁻¹ de P e do *Lithothamnium* em água Milli-Q®.

A elevação do pH é acentuada nos primeiros 15 minutos de contato entre o *Lithothamnium* e as soluções que contêm fósforo, enquanto decresce para aquela onde o *Lithothamnium* foi adicionado à água Milli-Q®.

Esse decréscimo inicial do pH deve-se a dissociação do CaCO₃ e, conseqüentemente, a liberação de espécies ácidas como o H₂CO₃⁻² e o HCO₃⁻, a partir do *Lithothamnium*. Nas demais situações isso não ocorre, pois o Ca²⁺ associa-se a espécies provenientes da dissociação do KH₂PO₄ como H₂PO₄ e HPO₄⁻² em tempo suficientemente pequeno para que não ocorra acidez significativa no pH da solução. O CaCO₃ tem características alcalinas e quando está em solução aquosa sofre uma hidrólise produzindo bicarbonato, como mostra a Equação 10.



Assim, a liberação de HO⁻ e H(CO₃)⁻ colabora para a elevação do pH quando o CaCO₃ entra em contato com a água Milli-Q® e com as soluções fosfóricas, enquanto o Ca⁺² fica disponível para se associar ao fósforo dissolvido.

A Figura 30 mostra a variação da condutividade durante a remoção de fósforo por *Lithothamnium*, das soluções de KH₂PO₄ contendo inicialmente 1,4 mg.L⁻¹, 12,3 mg.L⁻¹ e 152,6 mg.L⁻¹ de P.

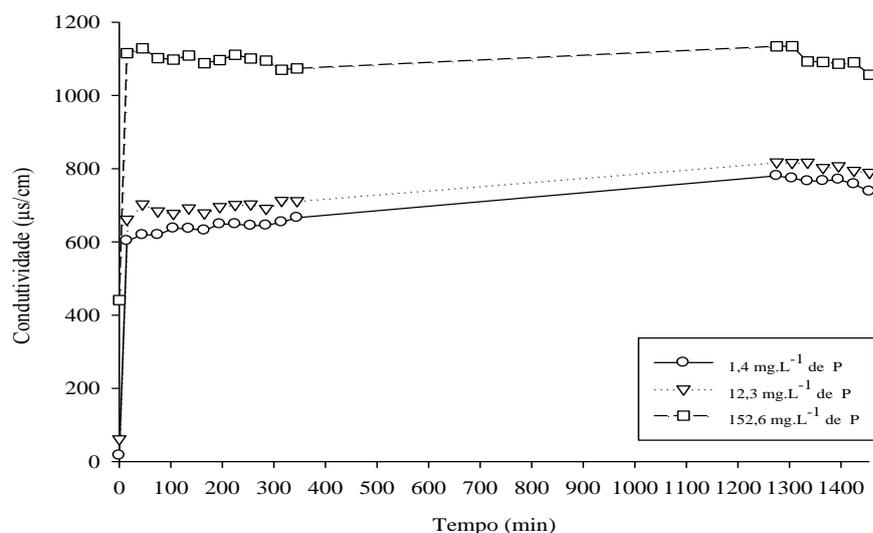


Figura 30 - Variação da condutividade durante a remoção de fósforo por *Lithothamnium*, das soluções de KH_2PO_4 contendo inicialmente $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $12,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $152,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de P.

A mobilidade dos íons foi intensificada à medida que aumentaram suas concentrações em solução até alcançar o máximo de condutividade elétrica, em 1275 minutos. Nos primeiros 15 minutos de ensaio, ocorre uma elevação acentuada e entre 1275 minutos e 1455 minutos tem um declínio da mobilidade dos íons em solução. Este declínio foi menos perceptível na solução que continha $152,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de P.

Assim como na avaliação do pH, foi avaliada a influência dos íons que são liberados pelo *Lithothamnium* para uma solução, comparado os resultados obtidos pela medida da condutividade quando o *Lithothamnium* esteve em contato com água Milli-Q® e com as soluções de KH_2PO_4 , nos primeiros 165 minutos de contato. O resultado pode ser visto na Figura 31.

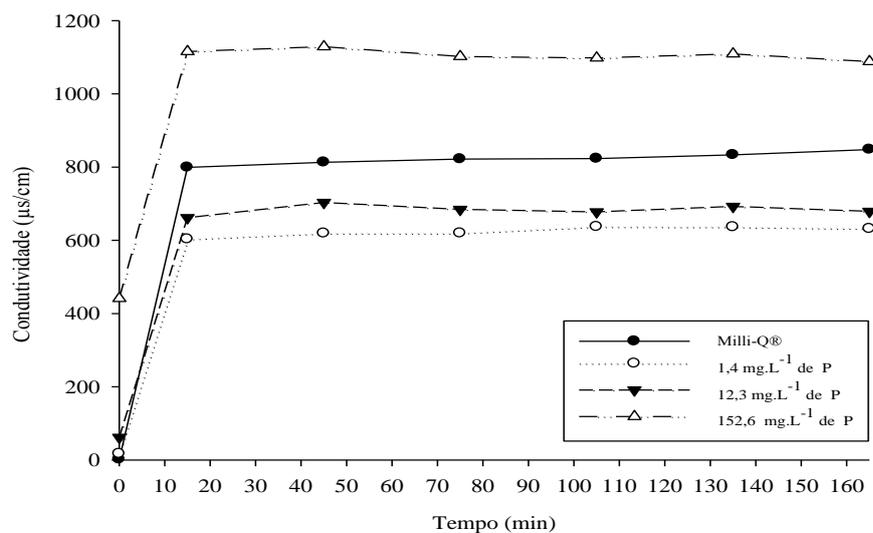


Figura 31 - Variação de condutividade durante a remoção de fósforo por *Lithothamnium*, das soluções de KH_2PO_4 contendo inicialmente $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $12,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $152,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de P e do *Lithothamnium* em água Milli-Q®.

A condutividade apresentou nos primeiros 15 minutos, o aumento mais significativo registrado durante todo o tempo de ensaio. A partir desse intervalo, há tendência ao equilíbrio para todas as soluções que continham *Lithothamnium* e fósforo e naquela que continha *Lithothamnium* e água Milli-Q®. A temperatura oscilou entre 23 °C e 25 °C apresentando uma média de 24 °C e acompanhou as variações de temperatura do laboratório.

A turbidez, assim como os demais parâmetros analisados, foi afetada pela presença do *Lithothamnium* liberando partículas que ficaram suspensas na solução de análise. A agitação constante da solução durante a coleta das alíquotas contribuiu para as oscilações dos dados obtidos. A Figura 32 mostra a variação da turbidez durante os ensaios, ao longo do tempo.

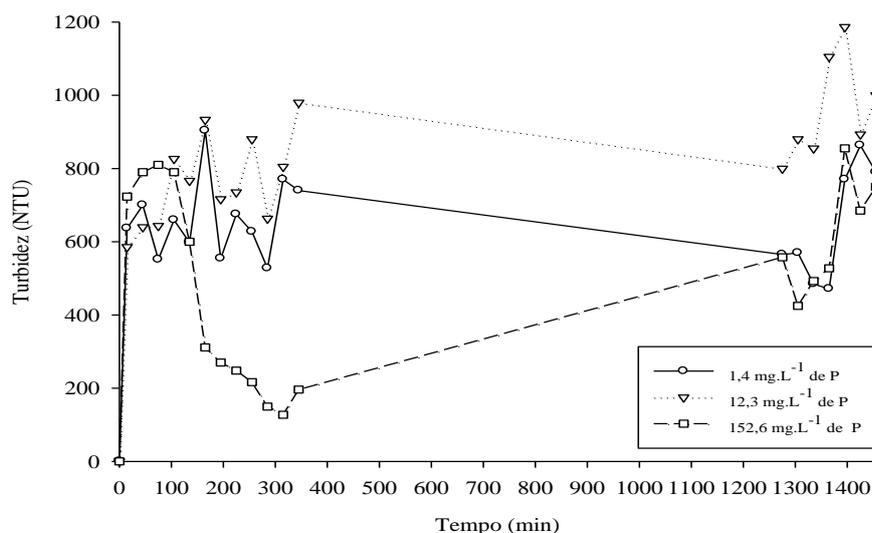


Figura 32 - Variação da turbidez durante a remoção de fósforo por *Lithothamnium*, das soluções de KH₂PO₄ contendo inicialmente 1,4 mg.L⁻¹, 12,3 mg.L⁻¹ e 152,6 mg.L⁻¹ de P.

Nas soluções que continham 1,4 mg.L⁻¹ e 12,3 mg.L⁻¹ de fósforo dissolvido, a turbidez aumentou intensamente nos primeiros 15 minutos, reduziu em 1575 minutos e, em seguida, voltou a aumentar. Na solução que continha 152,6 mg.L⁻¹ de P, a turbidez saltou de 0,19 NTU para 723,33 NTU em 15 minutos e aumentou continuamente até decorridos 75 minutos. A partir desse momento até os 315 minutos de ensaio foi reduzida acentuadamente, quando voltou a aumentar.

Segundo Mano (2006) a remoção de fósforo dissolvidos em água pode envolver a adição de sais de cálcio a fim de formar precipitados insolúveis, podendo ser ou não removidos por um processo de decantação. Portanto, pressupõe-se que nos experimentos partículas antes solúveis interagiram e formaram um composto insolúvel a base de fosfato de cálcio, que em pH elevado precipitou reduzindo a turbidez do sistema. A elevada concentração de fósforo em solução foi um fator determinante para esse comportamento.

5.2.2 Influência da massa de *Lithothamnium* sobre o lixiviado de aterro sanitário

Nesse ensaio foi variada a massa de *Lithothamnium* em 1 g, 5 g 10 g, 20 g, 30 g e 40 g e cada uma colocada em contato com 1 L de lixiviado a fim de avaliar o efeito de remoção do fósforo presente no lixiviado, por diferentes massas de sorvente.

O lixiviado bruto filtrado apresentou 10,57 mg.L⁻¹ de fósforo dissolvido e a partir dessa leitura inicial foi possível perceber o decaimento da concentração de fósforo ao longo do tempo, conforme é mostrado na Figura 33.

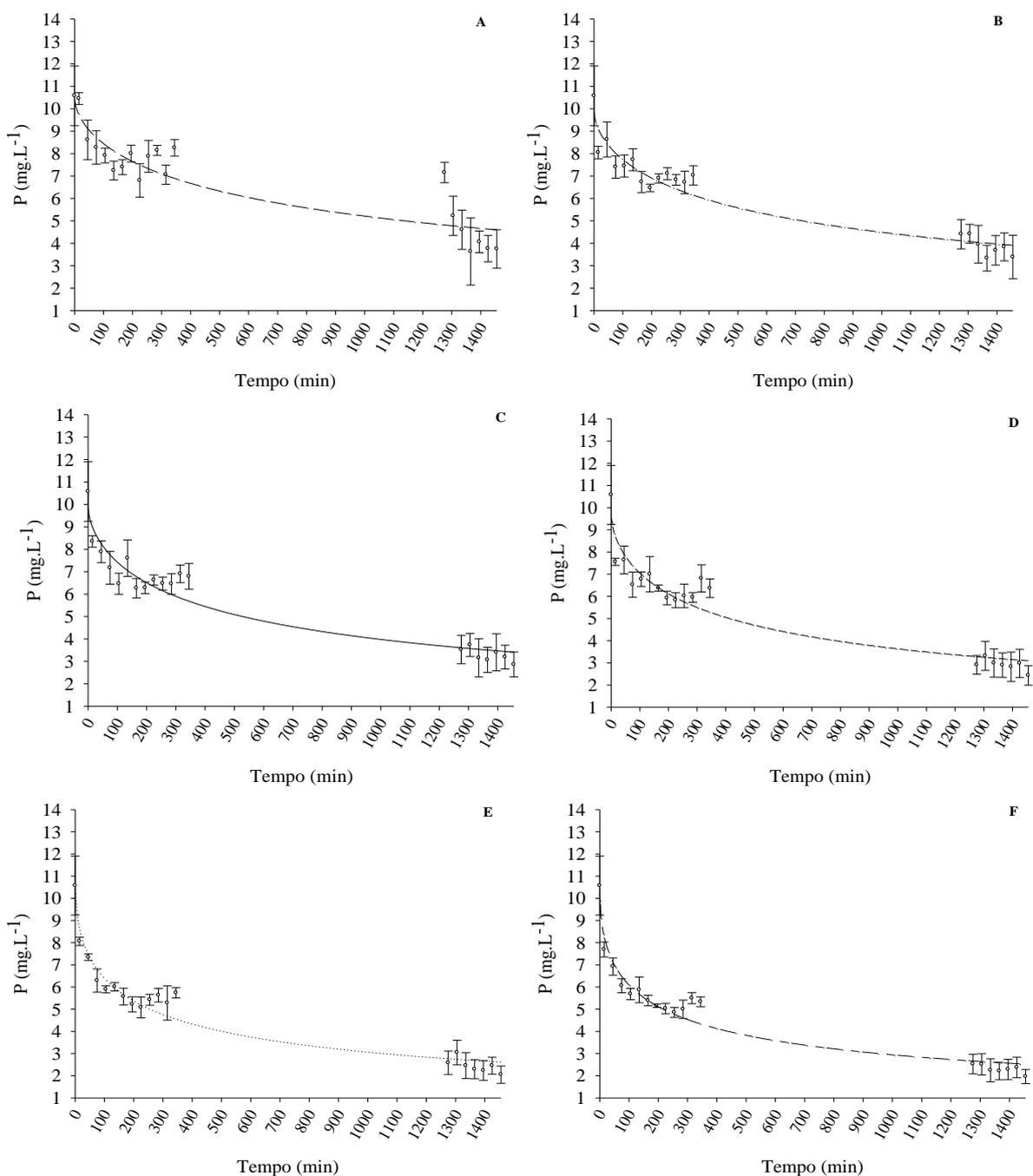


Figura 33 - Remoção de fósforo de lixiviado de aterro sanitário por diferentes massas de *Lithothamnium*, com desvio padrão. A) 1 g de *Lithothamnium*; B) 5g de *Lithothamnium*; C) 10 g de *Lithothamnium*; D) 20 g de *Lithothamnium*; E) 30 g de *Lithothamnium* e F) 40g de *Lithothamnium*.

O comportamento do processo de remoção de fósforo é semelhante em todos os experimentos. Pode-se observar por curvas representativas que o decaimento da concentração de fósforo em solução é suave e não ocorre de modo abrupto em nenhum intervalo de tempo, como pode ser visto utilizando soluções de KH_2PO_4 . Entretanto, a inclinação da curva fica mais acentuada à medida que aumenta a massa de *Lithothamnium*.

A Figura 34 faz uma comparação entre as curvas obtidas nos experimentos, onde é possível observar que houve a sorção de fósforo e que esta se intensifica à medida que aumenta a massa de *Lithothamnium*.

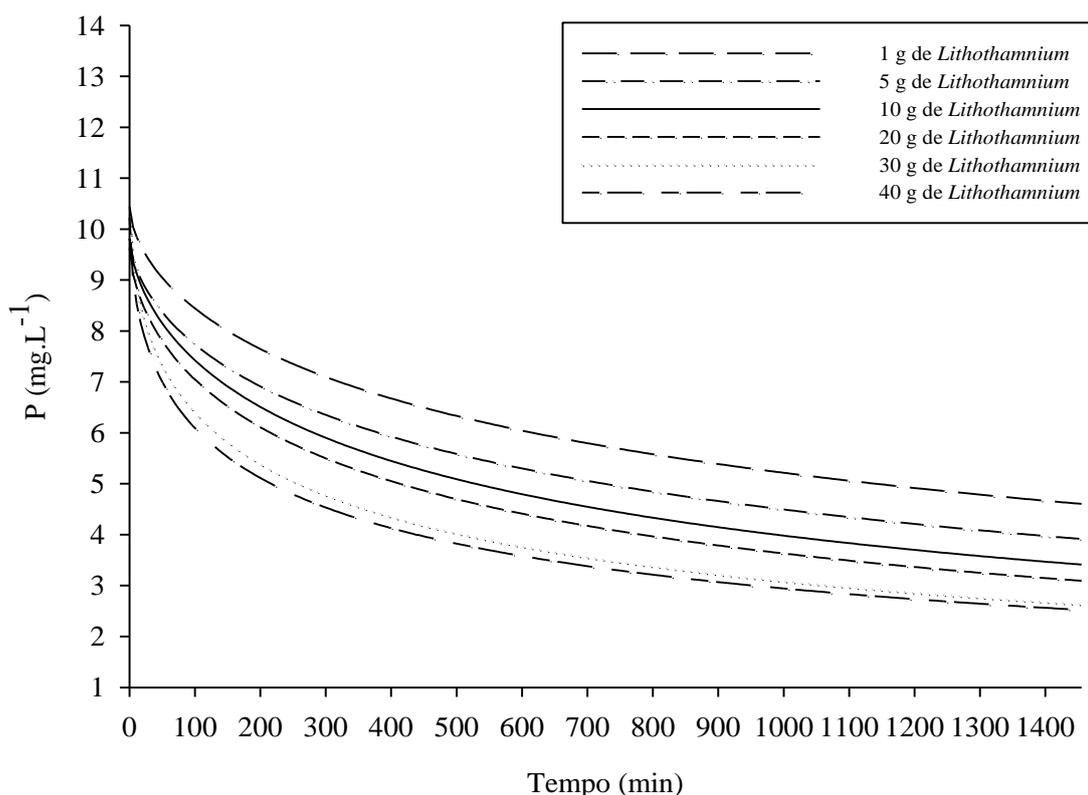


Figura 34 - Comparação entre o efeito das massas de *Lithothamnium* na remoção de fósforo presente no lixiviado de aterro sanitário.

A Tabela 11 mostra a eficiência, em porcentagem, na remoção de fósforo do lixiviado por diferentes massas de *Lithothamnium*.

Tabela 11 - Eficiência na remoção do fósforo presente em lixiviado de aterro sanitário por *Lithothamnium*.

Parâmetro	Massa inicial de <i>Lithothamnium</i> (g)					
	1	5	10	20	30	40
Remoção de P (%)	64,50	67,90	72,90	77,00	80,60	81,50

O aumento da massa de *Lithothamnium* contribuiu para o aumento da eficiência de remoção de fósforo do lixiviado. Utilizando 40 g de sorvente há um incremento de 17% na porcentagem de eficiência de remoção, se comparado com o experimento onde foi usado apenas 1 g de sorvente.

Todas as curvas demonstram uma tendência ao equilíbrio em aproximadamente 1455 minutos de ensaio.

5.2.2.1 Análise estatística

Os dados obtidos nos experimentos foram avaliados por análise de regressão usando o software SigmaPlot 10.0 para ajuste à um modelo, utilizando a Equação (11).

$$f(x) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x}{a_1}\right)} \quad \text{Equação 11}$$

em que:

a = Distância entre uma assíntota e o eixo x;

x_0 = ponto de inflexão na curva; e

b = declive da curva em torno do ponto de inflexão.

Os dados obtidos nos experimentos foram avaliados por análise de regressão e ajustados ao modelo de regressão não linear *Sigmoidal*, *Logistic*, 3 parâmetros, como pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12 - Ajuste das curvas de regressão não linear *Logistic Sigmoidal* com 3 parâmetros, aplicadas ao ensaio de remoção de fósforo entre 1, 5, 10, 20, 30 e 40 g de *Lithothamnium* e 1 L de lixiviado.

Parâmetros	a	Cf b	x_0	CfD R^2 ajustado	ANOVA F	Normalidade	Homogeneidade
1g	10,4392	0,627	994,9538	0,8067	40,653		
p-valor	<0,0001	0,0003	0,0048		<0,0001	0,4039	0,161
5g	9,8157	0,644	767,5287	0,9248	117,8503		
p-valor	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	0,9346	0,2574
10g	9,8128	0,6587	560,1393	0,9184	107,885		
p-valor	<0,0001	<0,0001	0,0002		<0,0001	0,6151	0,0452
20g	9,6286	0,6551	463,7453	0,9088	95,6372		
p-valor	<0,0001	<0,0001	0,0006		<0,0001	0,5833	0,4718
30 g	10,2262	0,5865	238,6191	0,9506	183,7582		
p-valor	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	0,2462	0,3956
40 g	10,2194	0,5634	200,0886	0,9546	200,6822		
p-valor	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	0,5772	0,8115

Cf: coeficiente e CfD coeficiente de determinação

Todos os parâmetros analisados apresentam normalidade e homogeneidade, com significância estatística.

5.2.2.3 Variação do pH, condutividade elétrica, temperatura e turbidez

O comportamento do pH, condutividade elétrica, turbidez e temperatura foi semelhante para todas as massas testadas de *Lithothamnium* durante a remoção de fósforo do lixiviado. A Figura 35 compara a variação dos três primeiros parâmetros mencionados, durante a remoção de fósforo dissolvido presente no lixiviado, por 1, 5, 10, 20, 30 e 40 g de *Lithothamnium*.

O pH do lixiviado que inicialmente era de 8,2 foi reduzido após entrar em contato com o *Lithothamnium* e aumentou continuamente até o fim do ensaio, alcançando 8,3 no final do ensaio em todas as soluções.

A liberação de íons do *Lithothamnium* no lixiviado fez com que a condutividade aumentasse nos primeiros 15 minutos. Após esse intervalo começa a diminuir e a queda mais acentuada é notada no segundo intervalo de coleta, entre 1275 e 1455 minutos. A temperatura variou conforme condições laboratoriais, alcançando a média de 25 °C.

A turbidez do lixiviado que inicialmente era de 21,6 NTU sofreu um aumento significativo à medida que aumentou a massa do *Lithothamnium*. Comparando o experimento onde foi usado 1 grama de sorvente e a turbidez final foi de 406,8, com aquele onde foram usados 40 gramas de *Lithothamnium* com turbidez final de 4313,33, houve um incremento na turbidez de 3906,5 NTU.

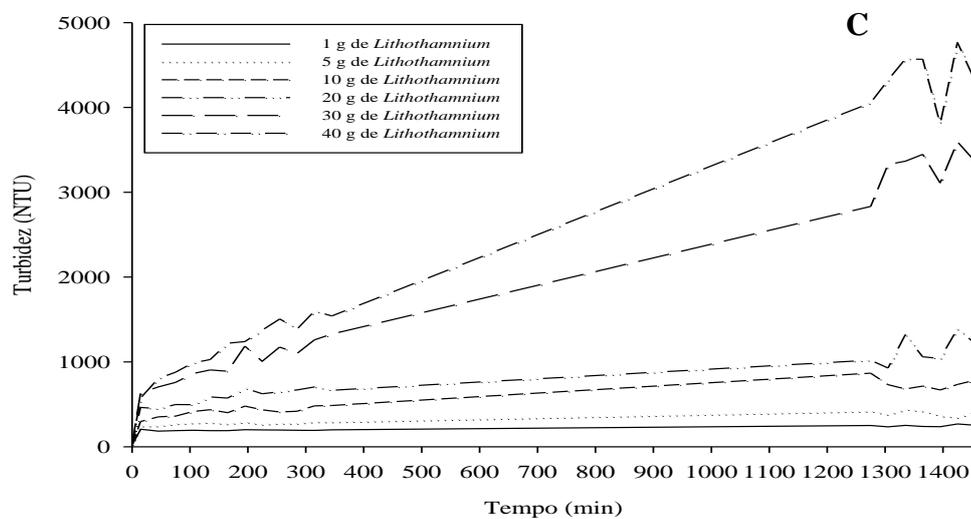
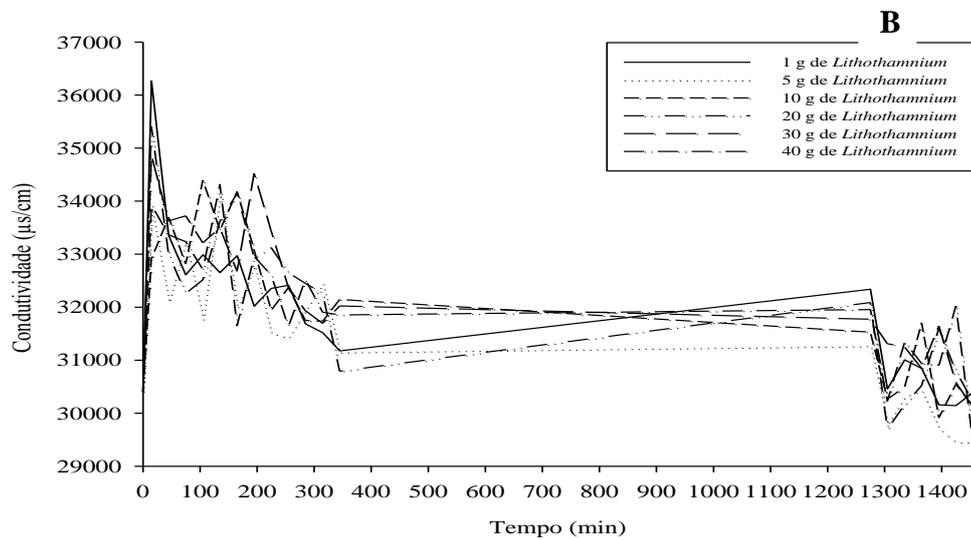
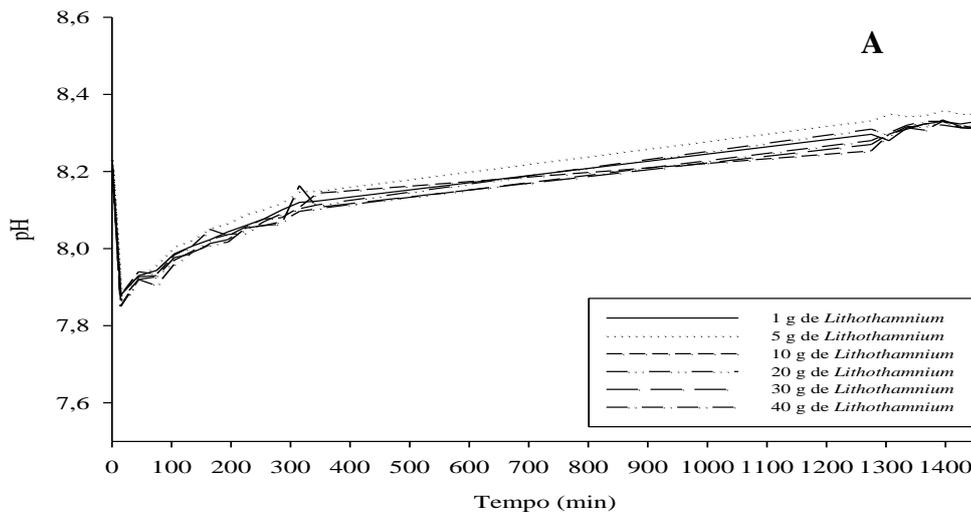


Figura 35 - Comportamento de parâmetros físico-químicos durante a remoção de fósforo do lixiviado por 40 g de *Lithothamnium*. A) Variação de pH; B) Variação de condutividade; e C) Variação de Turbidez.

5.3 Isotermas de adsorção

Os dados experimentais referentes ao ensaio de remoção de fósforo do lixiviado por *Lithothamnium*, no equilíbrio, foram avaliados de acordo com os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

A Figura 36 mostra a correlação dos dados feita pela isoterma de Langmuir.

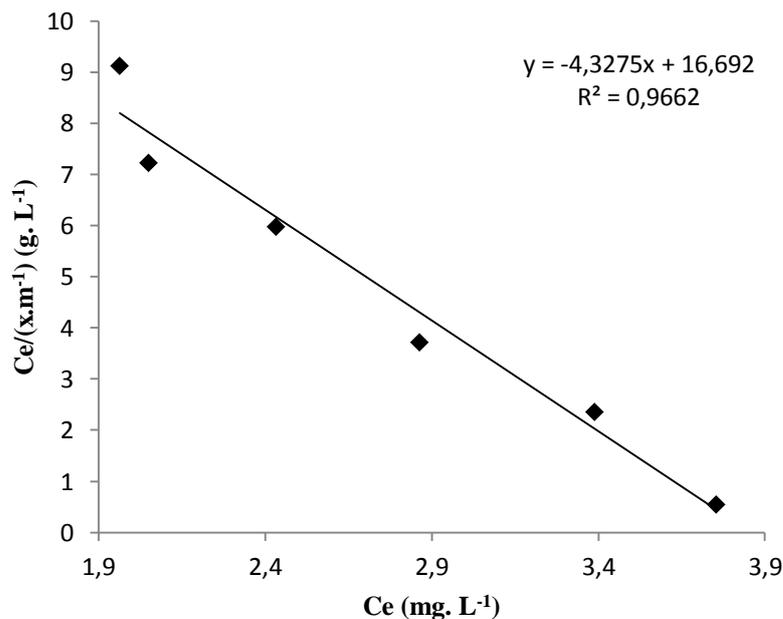


Figura 36 - Isoterma de Langmuir referente ao ensaio de remoção de fósforo do lixiviado por *Lithothamnium*.

Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros da isoterma de Langmuir.

Parâmetros	Valores
1/ab =	16,692
1/a =	-4,3275
a	-0,2310803
b	-0,259255931

Para $C_e = 1 \text{ mg. L}^{-1}$, temos que $\frac{C_e}{(\frac{x}{m})} = 16,69 - (4,33 \times 1)$, logo:

$$\frac{C_e}{(\frac{x}{m})} = 12,36 \rightarrow \frac{x}{m} = 0,0809 \rightarrow x = 9,57 \text{ mg} \rightarrow m = 118,33 \text{ g}$$

Pode-se concluir que a dosagem de *Lithothamnium* requerida para remover uma concentração de fósforo de 1 mg.L^{-1} do lixiviado é de 118,33 g. A Resolução CONAMA nº 357 de 2005 não estabelece valores máximos permitidos para a presença de fósforo dissolvido em corpos hídricos, mas determina o de fósforo total que varia de acordo com o ambiente aquático e classes de água: em ambientes lênticos, intermediários e lóticos, e nas classes 1, 2 ,

3 e 4 todos os valores máximos foram estipulados abaixo de 1 mg.L^{-1} de P_{total} . Nesse caso, para descartar 1 L do lixiviado tratado em corpos hídricos, atendendo a legislação vigente e considerando a concentração inicial de $10,57 \text{ mg.L}^{-1}$ de P no lixiviado, seriam necessários $1250,75 \text{ g}$ de *Lithothamnium* para a remoção do fósforo.

A Figura 37 mostra a correlação dos dados feita pela isoterma de Freundlich.

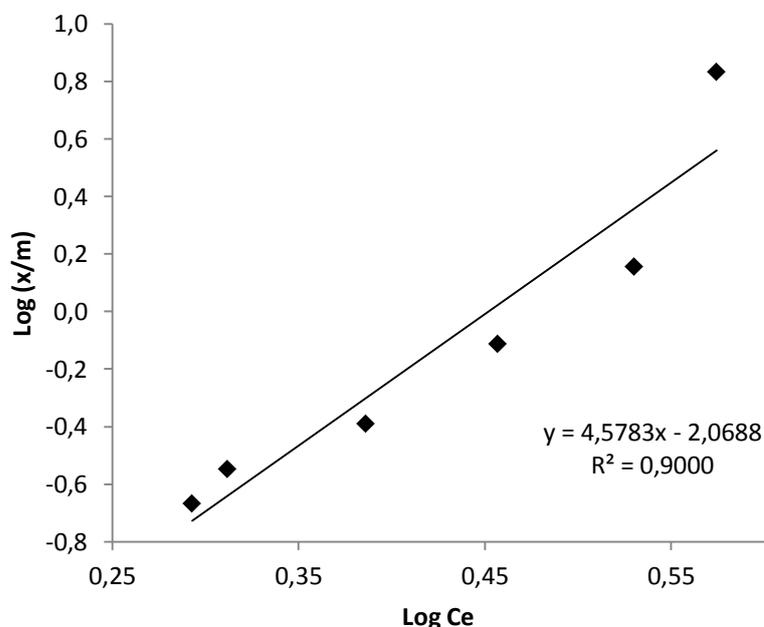


Figura 37 - Isoterma de Freundlich referente ao ensaio de remoção de fósforo do lixiviado por *Lithothamnium*.

Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros da isoterma de Freundlich.

Parâmetros	Valores
1/n	4,5783
$k_f =$	117,1656
Log k_f	2,0688

A capacidade máxima de sorção acontece onde a massa de *Lithothamnium* é de 40 g , logo:

$$\begin{aligned} \frac{x}{m} &= 117,17 \times C_e^{4,5783} \\ \frac{x}{m} &= 117,17 \times 1,96^{4,5783} \\ \frac{x}{m} &= 2551,83 \text{ mg.g}^{-1} \end{aligned}$$

De acordo com esse modelo, a capacidade máxima de remoção de fósforo considerando uma concentração inicial de $10,57 \text{ mg.L}^{-1}$ será de $2551,83 \text{ mg}$ de P, por grama de *Lithothamnium*.

Os dados de sorção ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9662$) enquanto para o modelo de Freundlich foi de $0,9000$.

5.4 Influência de íons que competem com o fósforo

A Figura 38 mostra duas curvas: uma obtida a partir dos dados coletados no ensaio de remoção de fósforo do lixiviado de aterro sanitário pelo *Lithothamnium* e outra obtida no ensaio de remoção de fósforo da solução padrão de KH_2PO_4 , com concentração de $12,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de P, pelo *Lithothamnium*. A escolha desta solução em relação às outras com concentrações de 5 e 500 mg.L^{-1} para comparação, foi devido a concentração inicial de fósforo dissolvido ser a mais próxima daquela contida no lixiviado. Os dados coletados referem-se aos primeiros 75 minutos de ensaio.

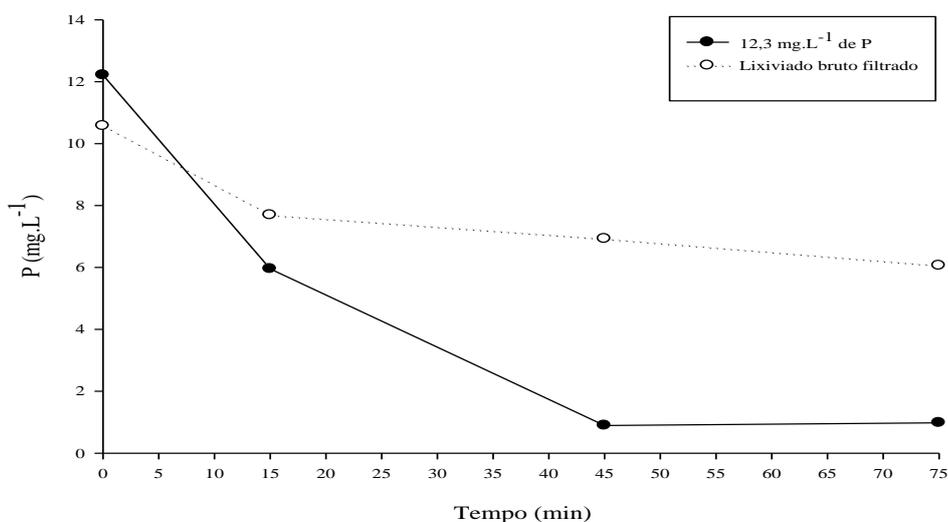


Figura 38 - Influência de íons presentes no lixiviado de aterro sanitário durante a remoção de fósforo pelo *Lithothamnium*.

A curva referente à solução de KH_2PO_4 apresenta um declínio abrupto nos primeiros 15 minutos de ensaio e uma queda acentuada nos 30 minutos seguintes, período onde ocorre a maior porcentagem de remoção de fósforo da solução. A partir dos 45 minutos ocorrem elevações e declínios insignificantes na concentração de fósforo sugerindo um possível equilíbrio na sorção. A curva que representa a sorção de fósforo contido no lixiviado bruto filtrado declina nos primeiros 15 minutos com maior vigor e a partir desse ponto continua a decair, porém com maior suavidade.

Há diferenças visíveis entre as curvas de eficiência de remoção do fósforo contido na solução de KH_2PO_4 e no lixiviado, realizada pelo *Lithothamnium*. Na solução de KH_2PO_4 apenas o fósforo estava disponível para ser sorvido enquanto no lixiviado, além do fósforo, há uma enorme variedade de ânions e cátions, que podem estar presentes e competir no momento da sorção, reduzindo sua eficiência.

5.5 Pós- tratamento do *Lithothamnium*

Após o encerramento dos ensaios em *Jar Test* a solução restante foi descartada. Foram retiradas amostras do sólido residual depositado no fundo do béquer para determinar sua composição qualitativa por IV e DR-X.

A Figura 39 apresenta uma comparação entre espectros de IV do *Lithothamnium* de referência e deste, após o tempo de contato de 1455 minutos, com as soluções padrão de KH_2PO_4 que continham 1,4, 12,3 e $152,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de P.

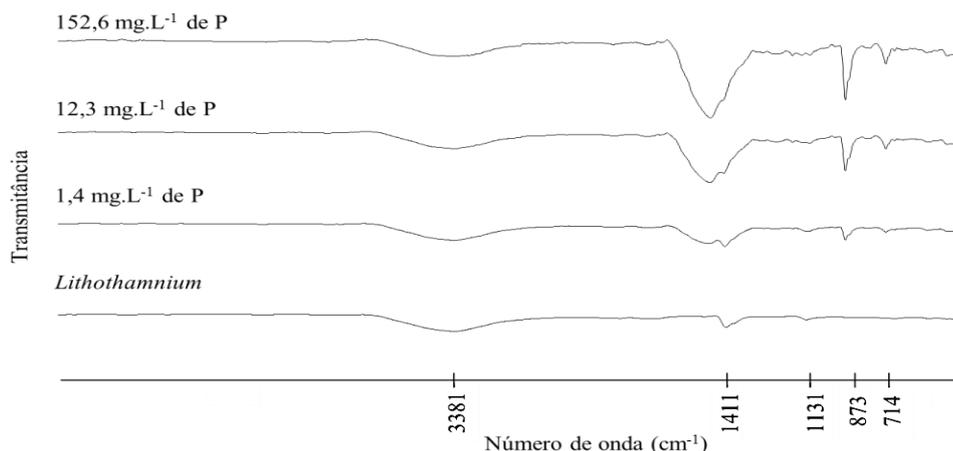


Figura 39 - Comparação entre espectros de IV do *Lithothamnium*, antes e após tratamentos com soluções de KH_2PO_4 contendo $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $12,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $152,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de P.

Os espectros obtidos a partir do *Lithothamnium* tratado com concentrações variadas de fósforo dissolvido, mostram as bandas vibracionais em número de ondas próximos àqueles visualizados no espectro do *Lithothamnium* sem tratamento.

Pode-se observar que aumentando a concentração de fósforo em solução há pequenos deslocamentos das bandas que inicialmente foram detectadas. Já o alargamento em suas bases, é relevante e ocorreu devido à presença de fósforo no material analisado. A presença de fósforo no material analisado também influenciou no surgimento de bandas incorporadas àquelas atribuídas ao estiramento assimétrico ν_{as} (CO), em 1411 cm^{-1} , e às demais provenientes de deformações angulares γ (CO_3), em 873 e 713 cm^{-1} . Os picos registrados em aproximadamente 539 , 1030 e 2923 cm^{-1} são característicos de fosfato de cálcio, segundo Le Geros (1991).

A Figura 40 apresenta uma comparação entre os espectros de IV do *Lithothamnium* de referência e deste com variações de massa em 1, 20 e 40 g, após o tempo de contato de 1455 minutos com o lixiviado.

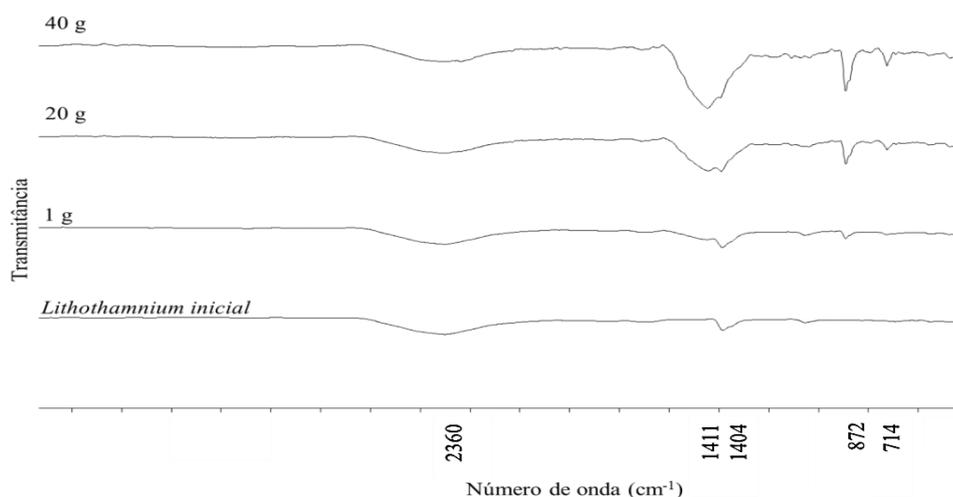


Figura 40 - Comparação entre espectros de IV do *Lithothamnium*, antes e após tratamentos (1, 20 e 40 g) com lixiviado.

As considerações feitas anteriormente para a comparação de espectros são válidas para esse ensaio. Pode-se ainda perceber que à medida que aumenta a massa de *Lithothamnium*,

aumenta o alargamento na base das principais bandas registradas, possivelmente devido à elevação da capacidade de remoção de fósforo do lixiviado.

Em relação à cristalinidade do material, Peters et al. (2000) afirma que é vista pela largura dos picos dos espectros de DRX: os mais estreitos mostram um grau de cristalinidade mais alto, enquanto os picos mais largos mostram uma quantidade maior de material amorfo. Modificações estruturais ocorreram no material analisado e podem ser observadas nos difratogramas comparativos da Figura 41.

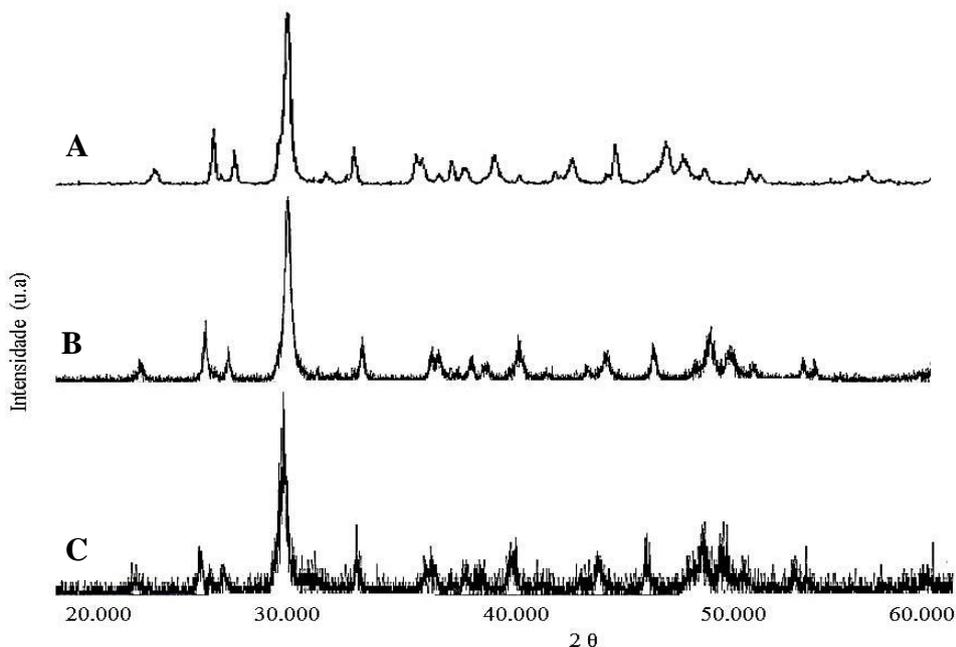


Figura 41 - Comparação entre difratogramas do *Lithothamnium*, antes e após tratamentos. A) *Lithothamnium* de referência; B) Produto da sorção entre 40 g de *Lithothamnium* e 1L de lixiviado e C) Produto da sorção entre 40 g de *Lithothamnium* e solução padrão de KH_2PO_4 , contendo inicialmente $12,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de P.

Analisando a redução da intensidade dos picos e a proporção entre a área da fase cristalina e a área da fase amorfa é possível perceber que há uma perda significativa de cristalinidade durante a interação entre o *Lithothamnium* e o lixiviado. Entretanto, a maior perda ocorreu no contato com a solução de KH_2PO_4 contendo $12,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de P.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos na caracterização do *Lithothamnium* pode-se afirmar que seu principal componente é o CaCO_3 e que este se apresenta na forma de calcita. Essa característica fornece os elementos necessários para a remoção do fósforo presente no lixiviado de aterro sanitário.

Dentre as soluções de KH_2PO_4 , onde há menor concentração de fósforo é maior a eficiência de remoção desse elemento dissolvido. Entretanto, o *Lithothamnium* demonstra grande potencial como sorvente na remoção de fósforo de soluções com altas concentrações.

No lixiviado de aterro sanitário, a eficiência de remoção de fósforo foi elevada e aumenta conforme o aumento da massa de *Lithothamnium* utilizada. Existem íons competidores no lixiviado que influenciam negativamente na remoção do fósforo dissolvido. Nesse ensaio, os dados de sorção ajustaram-se melhor ao modelo de isoterma de Langmuir em relação ao modelo de Freundlich.

As elevações mais acentuadas de pH e condutividade em todos os ensaios realizados ocorreram nos primeiros 45 minutos e a remoção de fósforo das soluções de KH_2PO_4 e do lixiviado é mais intensa no mesmo período. É possível concluir que há formação de composto a base de fosfato de cálcio, porém é necessário investigar como ocorrem efetivamente as interações entre o fósforo e o *Lithothamnium*.

Este pode ser utilizado em sua forma natural, apenas moído, para remover fósforo presente em lixiviado de aterro sanitário. Logo é uma alternativa promissora a ser empregado como uma etapa no tratamento do lixiviado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8419 - Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992, 7 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6502/95. Rochas e solos. Rio de Janeiro, 1995. 18p.

ABPC - Associação Brasileira dos Produtores de Cal – Negócios da Cal, Ano XXVII, Nº 82, Agosto de 2004.

ABRACAL - Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola. Sumário Mineral 2014: calcário Agrícola. 2015.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil- 2015. São Paulo: Abrelpe; 2015.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. Research Journal of Chemistry and Environment. v. 7, p. 71-78, 2003.

AKSU, Z. Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*. Process Biochemistry, v.38, p.89-99, 2002.

AKTAS, T. S.; TAKEDA, F.; MARUO, C.; CHIBA, N.; NISHIMURA, O. A comparison of zeta potentials and coagulation behaviors of cyanobacteria and algae. Desalination and Water Treatment, v. 48, n. 1-3, p. 294-301, 2012.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J. and AHMAD, M. N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, Wat. Res., v 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. Advances in colloid and interface science, 2016.

ALMEIDA, F.; VILHENA, L. S.; TEIXEIRA, M. M.; TAGLIATI, C. A. Avaliação do efeito causado pela alga *Lithothamnium calcareum* na mucosa gástrica de ratos. Nov@: Revista Científica, v. 1, n. 1, p. 1-12, 2012.

AMADO-FILHO, G. M.; PEREIRA-FILHO, G. H. Rhodolith beds in Brazil: a new potential habitat for marine bioprospection. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 22, n. 4, p. 782-788, 2012.

AMANCIO, C. E. Precipitação de CaCO_3 em algas marinhas calcárias e balanço de CO_2 atmosférico: os depósitos calcários marinhos podem atuar como reservas planetárias de carbono. 64 p, 2007.

ANA - Agência Nacional de Águas. O Comitê de Bacia Hidrográfica: o que é e o que faz? Comitê Guandu. ISBN 978-85-89629-76-8. Brasília: SAG, 2011.

APHA – American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Washington, DC: APHA, AWWA, WPCF. 2012, 1082 p.

ARNDT, R. Tesouro verde - O Brasil aprende a transformar a fauna e a flora em riqueza. *Exame*, São Paulo, v. 9, n. 739, p. 52-64, 2001.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. D. *Atkins Físico-Química*. 8th. ed. v. II, 2009.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 47–52. 2004.

BAGOTSKY, V. S. *Nonaqueous electrolytes. Fundamentals of Electrochemistry*, Second Edition, p. 127-137, 2006.

BAUN, D. L.; CHRISTENSEN, T.H. Speciation of Heavy Metals in Landfill Leachate: A Review. *Waste Management & Research*, v. 22, n.1, p. 3-23, 2004.

BISCHOFF, W. D.; SHARMA, S. K.; MACKENZIE, F.T. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. *American Mineralogist*, v. 70, n. 5-6, p. 581-589, 1985.

BLAKE, C.; MAGGS, C. A. Comparative growth rates and internal banding periodicity of maerl species (Corallinales, Rhodophyta) from northern Europe. *Phycologia*, v. 42, n. 6, p. 606-612, 2003.

BOHN, H.; MCNEAL, B.; O'CONNOR, G. *Soil Chemistry*. J. Wiley, Toronto. 1985. 341p.

BOSENCE, D.; WILSON, J. Maerl growth, carbonate production rates and accumulation rates in the NE Atlantic. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, v. 13, n. S1, 2003.

BRAGA, B. de B.; SPENCER M.; PORTO M.; NUCCI N.; JULIANO N.; EIGIR S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Editora Pearson Education do Brasil, 2004.

BRASIL. Lei nº 12.305. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Presidência da República. – 2. ed. – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2010.

BRASIL. Programa Nacional de capacitação de gestores ambientais: Módulo específico licenciamento ambiental de estações de tratamento de esgoto e aterros sanitários / Ministério do Meio Ambiente. – Brasília: MMA, 2009. 67p. ; il. color. ; 29cm.

BRASIL. Plano Nacional de Mineração (PNM, 2030). Ministério de Minas e Energia. 2010.

BRASIL. Resolução Conama nº 357, de 18 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 da outras providências. 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União (DOU nº 249), Brasília, DF. De 30 de dezembro de 2009.

BRINQUES, G.B. Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. 2005.

BUCCO, S.; OLIVEIRA D. C.; JOÃO J. J. Estudo da remoção de nitrato presente em água para abastecimento utilizando biomassa do bambu como adsorvente. Universidade do Sul de Santa Catarina. Grupo de Pesquisas em Catálise Enzimática e Síntese Orgânica (GRUCENSO). Tubarão/SC. 2008.

CALLI B.; MERTOGLU B.; INANC B.; YENIGUN O. Methanogenic diversity in anaerobic bioreactors under extremely high ammonia levels. *Enzyme Microb Tech* 37(4):448-455. 2005.

CAMPOS, H.; TAVARES K. Renda e evolução da geração per capita de resíduos sólidos no Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 171-180, 2012.

CANÇADO, P. Empreendedores: toque de midas. *Forbes Brasil*, s/v, s/n, p. 64-69, 2001.

CARVALHO, J. X.; ALVES, D. G.; NASCENTES, A. L. Caracterização físico-química do lixiviado de central de tratamento de resíduos e possíveis aplicações agrícolas. Instituto de Tecnologia da UFRRJ. 2015.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. de; DALSSASSO, R. L.; ROHERS, F.. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, p. 385-392, 2010.

CASTRO, A. P. de; YAMASHITA F.Y; SILVA S.M.C.P. Adição de polieletrólito ao processo de floculação no pós-tratamento de lixiviado por coagulação-floculação-sedimentação. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2012.

CAVALCANTI, V.; MAMEDE M. Plataforma continental: a última fronteira da mineração brasileira. Brasília: DNPM, 2011.

CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. D. S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo,

Brasil, e sua relevância para saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.

CEPEMAR – Serviços de Consultoria em Meio Ambiente Ltda. Estudo de Impacto Ambiental – EIA, Relatório de Impacto Ambiental – RIMA. Área de Moleques I, Espírito Santo. Rio de Janeiro, 2003.

CERHI - Conselho Estadual de Recursos Hídricos (Rio de Janeiro). Resolução CERHI-RJ nº 107 de 22 de maio de 2013. Rio de Janeiro, 2013.

CETEM. Rochas & Minerais Industriais. Rio de Janeiro, 2005 a e b.

CHIOSSI, N. Geologia de engenharia. Oficina de Textos, 2015.

CHITRAKAR, R. ; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T.; Adsorption study of phosphate from aqueous solution in inorganic matrix. *Colloid Interface Sci.* 2005. 45-51.

CHUBAR, N. I.; KANIBOLOTSKY, V. A.; STRELKO, V. V.; GALLIOS, G. G.; SAMANIDOU, V. F.; SHAPOSHNIKOVA, I. Z.; MILGRANDT, V. G.; ZHURAVLEV, I. Z. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 255, n. 1, p. 55-63, 2005.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; SOUSA, R. F. B. de; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; e DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v. 3, p. 291-317, 2014.

COSTA, L. E. B.; COSTA, S. K.; REGO, N. A. C.; SILVA JUNIOR, M. F.. Gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos domiciliares e perfil socioeconômico no município de Salinas, Minas Gerais. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, Aquidabã, v.3, n.2, p.73-90, 2012.

CRUZ, C. C. V.; COSTA, A. C. A. D.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A. S. Kinetic Modeling and Equilibrium Studies During Cadmium Biosorption by Dead Sargassum Sp. *Biomass. Bioresource Technology*, v. 91, p. 249-257, 2004.

CUEVAS, L. A. Adsorção de corantes em turfa de origem Magalhânica, 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdIPUCRS, 2007.

DIAS, G.T. M. Granulados bioclásticos: algas calcárias. *Revista Brasileira de Geofísica*, São Paulo, v.18, n.3, p. 307-318, 2000 a e b.

DREVER, J. I. *The Geochemistry of Natural Waters: surface and groundwater environments*. 3rd ed., 1997, p. 436.

DUARTE, L. D. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. D.; CHODUR, N. L.; LICCARDO, A.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

DURMUSOGLU, E.; YILMAZ, C. Evaluation and temporal variation of raw and pre-treated leachate quality from an active solid waste landfill. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 171, n. 1, p. 359-382, 2006.

ESTEVEZ, F. de A. *Fundamentos de Limnologia*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FELICI, E. M. Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos. Tese de Doutorado. Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2010. 139 p.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para a remoção de fenol em solução aquosa. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. 2005.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas* 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744 – 756.

FOUNTOULAKIS, M.; TERZAKIS, S.; CHATZINOTAS, A.; BRIX, H.; KALOGERAKIS, N.; MANIOS, T. Pilot-scale comparison of constructed wetlands operated under high hydraulic loading rates and attached biofilm reactors for domestic wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 407, 2009.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das operações unitárias*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois/LTC, 1982.

FREAS, R. C.; HAYDEN, J. S.; PRYOR JR.; C. A. Limestone and Dolomite, in *Industrial Minerals and Rocks*, 7th Ed., Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2006.

GADD, G. M.; WHITE, C.; DE ROME, L. Heavy metal, and radionuclide uptake by fungi and yeasts. In: P.R. Norris and D. P. Kelly (Editors), *Biohydrometallurgy*, A. Rowe, hippenham, Wilts, U.K., 1988.

GARCIA, E. F. Estudo sobre desreguladores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio aporé-ms/go, utilizando-se adsorventes sólidos. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2014.

GAVIRÍA, J. P.; QUATTRINI, D.; FOUGA, G.; BOHÉ, A.; e PASQUEVICH, D. Estudio cinético de la descomposición del carbonato de calcio por cromatografía gaseosa. *Revista Matéria*, v. 10, n. 1, p. 170-177, 2005.

GHERARDI, D. F. M. Community structure and carbonate production of a temperate rhodolith bank from Arvoredo Island, southern Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 52, n. 3-4, p. 207-224, 2004.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O.; CARVALHO, R. J. Processos físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos. *Tecnologias Ambientais*, v. 4, 2011a e b.

GOMES, L.P. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. (Projeto PROSAB). Rio de Janeiro: ABES, 2009. ISBN: 978-85-7022-163-6.

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; DAL BOSCO, T. C. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil. *HOLOS*, Ano 29, Vol 4, 2013.

GRALL, J.; GLÉMAREC, M. Using biotic indices to estimate macrobenthic community perturbations in the Bay of Brest. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 44, p. 43-53, 1997.

GRAY, S.; KINROSS, J.; READ, P.; MARLAND, A. The nutrient assimilative capacity of maerl as a substrate in constructed wetland systems for waste treatment. *Water Research*, v. 34, n. 8, p. 2183-2190, 2000.

GREGG, S. J.; SING, Kenneth SW. Adsorption, surface area, and porosity. 1983.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, J.E.P. A cal-Fundamentos e aplicações na construção civil. Editora Pini, São Paulo, 1998 a e b.

HABASHI, F. (1993). A textbook of Hydrometallurgy. *Métallurgie Extractive Québec*, Enr. Québec, Canadá, p. 375 - 405.

HAN, Y. S.; HADIKO, G.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method. *Journal of Crystal Growth*, v. 276, n. 3, p. 541-548, 2005.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional Populacional, PNSB -2015. Rio de Janeiro: IBGE; 2015.

ILA - International Lime Association – World Lime Production 2015.

KAWAHIGASHI, F. Aplicabilidade do Pós-Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação toxicológica. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento – Centro) de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. v.32, (4), p.297-336, 2002.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environment Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2010.

KOERNER, R. M.; DANIEL, D. E. Final covers for solid waste landfills and abandoned dumps. Thomas Telford, 1997.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, p. 5981-5985, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, vol.25 no.1, São Paulo, 2002.

KURNIAWAN, T.A.; Chan, G.Y.S.; Lo, W.; Babel, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.

LAGO, A. L.; ELIS, V. R.; GIACHETTI, H. L. Aplicação integrada de métodos geofísicos em uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos em Bauru-SP. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 24, n. 3, p. 357-374, 2006.

LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L.P. (Coord.). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. PROSAB 5. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p.26-59.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; MOURA, F. M.; DINIZ, L. M.; KOBAYASHI, C. Y.; ROCHA, E. P.; SANTOS, M. A. H.; OLIVEIRA, W. H.; PEREIRA, H. V. Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes: caracterização de lixiviados. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.

LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K. E.; QUIRKE, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The journal of physical chemistry*, v. 97, n. 18, p. 4786-4796, 1993.

LE GEROS, R. Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. EUA. 1991.

LEME, E. J. de A. Manual prático de tratamento de águas residuárias. 2ª ed. Edufscar, 2014.

LO, I. M.-C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International*, v. 22, n. 4, p. 433-442, 1996.

LOPES, N. M. Suplementação de Vacas Leiteiras com Farinha de Algas (*Lithothamnium calcareum*). Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2012.

LOPEZ-BENITO, M. Estudio de la composición química del *Lithothamnium calcareum* (Aresch) y su aplicación como corrector de terrenos de cultivo. *Inv. Pesq.*, [S.l.], v. 23, p. 53-70, jun. 1963.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; Powder Surface Area and Porosity, Chapman and Hall, London, 1991.

LUZ, A. B. da; FREITAS A. F. L. Rochas & minerais industriais: usos e especificações, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

MANNARINO, C. F. Avaliação do Tratamento Combinado de Lixiviado de Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos e Esgoto Doméstico Utilizando Indicadores Físico-Químicos e Biológicos, 2010. Tese (Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente) - ENSP/FIOCRUZ, 2010.

MANO, A. P.; Remoção de Fósforo por Via Físico-Química; Sistemas de Tratamento de Água e Efluentes. Nova de Lisboa, 2006.

MASSARANI, G. Fluidodinâmica em Sistemas Particulados. Editora UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1997.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

McKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Flórida: CRC Press. inc. 1996. 186 p.

MARTINS JÚNIOR, F. L. Calcário Agrícola. Sumário mineral. DNPM. Tocantins, 2014.

MELO, T. V.; MOURA, A. M. A. Utilização da Ferinha de Algas Calcáreas na Alimentação Animal. Archivos de Zootecnia, Córdoba, v. 58, p. 99-107, 15 Setembro 2009 a e b.

MELO, P. C.; NETO, A. E. F. Avaliação do lithothamnium como corretivo da Acidez do solo e fonte de nutrientes para o feijoeiro. Ciênc. Agrotec., Lavras. V.27, n.3, p.508-519, maio/jun., 2003.

MELLO, V. F. B.; ABREU, J. P. da G.; FERREIRA, J. M., JUCÁ, J. F. T.; SOBRINHO, M. A da M. Variáveis no processo de coagulação/floculação/decantação de lixiviados de aterros sanitários urbanos/Variables in the process of coagulation/flocculation/settling of leachate of municipal landfills. Revista Ambiente & Água, v. 7, n. 2, p. 88, 2012.

MILLOT, N. Les Lixiviats de décharges contrôlées: caractérisation analytique - dtude es filiéres de traitement. 1986. 188f. Tese (Doutorado) - Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lyon, Lyon, 1986.

MORAVIA, W. Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário através de Processo Oxidativo Avançado conjugado com Sistemas de Separação, 2010. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. Quim. Nova, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

MOTA, S.; ROSA, M. F.; FIGUEIRÊDO, M. C. B. D.; TEIXEIRA, A. S.; ARAÚJO, L. D. F. P.; ARAÚJO, J. C.; PAULINO, W. D. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. 2007.

OLIVEIRA, D. M. Análise de aspectos ambientais do processo de evaporação de lixiviados de aterros sanitários. 2011.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A.B. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PEÑA, V.; HERNÁNDEZ-KANTÚN, J.J.; GRALL, J.; PARDO, C.; LÓPEZ, L.; BÁRBARA, I.; LE GALL, L.; BARREIRO, R. Detection of gametophytes in the maerl-forming species *Phymatolithon calcareum* (Melobesioideae, Corallinales) assessed by DNA barcoding. *Cryptogamie, Algologie*, v. 35, n. 1, p. 15-25, 2014.

PEREIRA, J. G.; OKUMURA, F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, É. T.; NÓBREGA, J. A. Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1661-1666, 2009.

PETERS, F.; SCHWARZ, K.; EPPLE, M. The structure of bone studied with synchrotron X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and thermal analysis. *Thermochimica Acta*, v.361, p.131-138, 2000.

PROCHNOW, L. I. Avaliação e Manejo da Acidez do Solo. Piracicaba-SP: Internatinal Plant Nutrition Institute, 2014.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. CRC Press, 1994.

RANZI, B. D.; JUNIOR, A. C.; DUARTE, E. A.; TAVARES, J. Evaporation phenomenon as a sustainable solution for landfill leachate treatment. In: Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, 2009.

RICHÉ, E.; CARRIÉ, A.; ANDIN, N.; MABIC, S. High-purity water and pH. *American Laboratory*, v. 38, n. 13, p. 22, 2006.

RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.L.C.P. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 334, n. 1, p. 191-196, 2009.

ROEHRS, F. Tratamento Físico - Químico de Lixiviado de Aterro Sanitário por Filtração Direta Ascendente, 2007. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ROSS, S.; MORRISON, E. D. *Colloidal Systems and Interfaces*, John Wiley and Sons, New York 1988.

SALVADOR, C.; LUA, D. ANTHONY, E.J.; ABANADES, J.C. Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment. *Chemical Engineering Journal*, v. 96, n. 1, p. 187-195, 2003.

SANTOS, A. S. P. Aspectos Técnicos e Econômicos do Tratamento Combinado de Lixiviado de Aterro Sanitário com Esgoto Doméstico em Lagoas de Estabilização. Rio de Janeiro, Brasil: Tese de Doutorado, UFRJ/COPPE, 2010.

SCHREIBER-FUSELIER, M. Estudo sobre a biodisponibilidade do cálcio de algas *Lithothamnium Calcareum*, 1997.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. Caracterização do Lixiviado do Aterro Sanitário de Bauru. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27. Porto Alegre, 2000. Porto Alegre: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 521p. CD-ROM, 2000.

SERB – Saneamento e Energia Renovável do Brasil S/A). Disponível em: <http://www.ciclusambiental.com.br/ciclus_apresentacao.php>. Acesso em: 15 de março de 2017.

SILVA, J.B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. do C. de A. Caracterização de materiais catalíticos. Qualificação de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2008.

SINGH, S. K.; TANG, W. Z. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management*, v. 33, n. 1, p. 81-88, 2013.

SKOOG, D.A.; HOLLER, T.; NIEMAN, A. Princípios de análise instrumental. Porto Alegre, Bookman, 2002. 628p.

SKOOG, D. A. Fundamentos de química analítica. São Paulo: Thomson Learning: 2006.

SOARES, A. G; Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2002.

SOARES, C. M. Estudo químico da alga *Lithothamnium calcareum* e avaliação da atividade inibitória do rolamento de leucócitos. Belo Horizonte, MG, 2009.

SONDI, I.; BIŠĆAN, J.; VDOVIĆ, N.; ŠKAPIN, S. D. The electrokinetic properties of carbonates in aqueous media revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 342, n. 1, p. 84-91, 2009.

SOUZA, F. B. Remoção de metais de efluentes petroquímicos por adsorção, biossorção e sistemas emulsionados. Florianópolis, 2012.

SOUTO, A. B. S. Lixiviados de aterros sanitários – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar “stripping”. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação – Engenharia Hidráulica e Saneamento, USP, São Carlos, 2009 a e b.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 174, n. 1, p. 137-146, 1998.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York: Wiley-Interscience. 1981. 780 p.

TADA, A. M.; de ALMEIDA, A. M. G.; GONÇALO JR, P. R.; KIMURA, W. *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. Florianópolis, Editora Rima Artes e Textos, 2013.

TAMBOSI, J. L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)– Departamento de engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TANG, H.; YU, J.; ZHAO, X. Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate. *Materials Research Bulletin*, v. 44, n. 4, p. 831-835, 2009.

TEIXEIRA, V. G. S; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. Disposal of solid wastes and residual matter. In: _____. *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*. p. 361 - 540. McGraw-Hill, 1993.

TOMÁS, M. R. *Cal e Calcário. Dossiê Técnico - Instituto de Tecnologia do Paraná*. Paraná, 2007.

TOMASELLA, R. C.; DE OLIVEIRA, E. G.; DE ANGELIS, D. D. F.; GARCIA, M. L. Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção do chumbo (Pb) e da toxicidade de um efluente industrial. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 2, 2016.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* *Process Biochemistry*, v.36, n.8-9, p.869-873, 2001.

VENEU, D. M.; SCHNEIDER, C. L.; MONTE, M. B. de M; CUNHA, O. G. C.; YOKOYAMA, L. Cadmium Removal by Bioclastic Granules (*Lithothamnium calcareum*): Batch and Fixed-Bed Column Systems Sorption Studies. *Environmental Technology*, n. just-accepted, p. 1-43, 2017.

VEREDA - Estudos e Execução de Projetos Ltda. EIA - Estudo de Impacto Ambiental. RIMA - Relatório de Impacto Ambiental. Central de Tratamento e Disposição Final de Resíduos Santa Rosa. - Seropédica/RJ. Rio de Janeiro, 2007.

VILLA, F. A. A.; ANAGUANO, A. H. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorants. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, v. 4, n. 2, p. 27, 2013.

VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Montreal, 1990.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. v. 1. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996. 240 p.

WANG, X.; CHEN, S.; GU, X.; WANG, K.; Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process. *Waste Management*, v.29, p 1354–1358, 2009.

WASTOWSKI, A. D.; da ROSA, G. M.; CHERUBIN, M. R.; RIGON, J. P. G. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDXRF). *Química Nova*, v. 33, n. 7, p. 1449-1452, 2010.

WEBER, W. J. *Phycochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience, New York, 1972.

WEHRMEISTER, U.; SOLDATI, A. L.; JACOB, D. E.; HÄGER, T.; HOFMEISTER, W. Raman spectroscopy of synthetic, geological and biological vaterite: a raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 193–201, 2010.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 4, n. 1, p. 51-61, 2006.

ZANOTTO, D. L; BELLAVAR, C. Método de determinação da granulometria de ingredientes para uso em rações de suínos e aves. EMBRAPA-CNPSA, 1996.

ZANTA, V. M.; FERREIRA, C. F. A. *Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos: Aterros Sanitários para Municípios de Pequeno Porte*. São Carlos, SP: Rima Artes e Textos, 2003.

ZEPEDA, V. *Algas calcárias: lucros em terra e vidas no fundo do oceano*. Arquivo FAPERJ. Rio de Janeiro 2008.

ZHANG, Y.; DAWE, R.A. Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. *Chemical Geology*. 2000. 129–138.

ANEXO I

Anexo A - Área superficial, volume e tamanho de poro do *Lithothamnium*.

LITHOTHAMNIUM SEM CALCINAÇÃO	
Área superficial	Valores (m² . g⁻¹)
Área superficial de Langmuir	2.3484
Área superficial externa t-Plot	12.9837
Adsorção BJH cumulativa na área superficial de poros com diâmetro entre 15.000 Å e 3000.000 Å	1.004
Dessorção BJH cumulativa na área superficial de poros com diâmetro Entre 15.000 Å e 3000.000 Å	1.5738
Volume de poro	Valores (cm³ . g⁻¹)
Volume de microporo t-Plot	-0.015610
Adsorção BJH cumulativa - volume de poros com diâmetro entre 15.000 Å e 3000.000 Å	0.011359
Dessorção BJH cumulativa - volume de poros com diâmetro entre 15.000 Å e 3000.000 Å	0.011508
Tamanho do poro	Valores (Å)
Diâmetro médio dos poros de adsorção BJH	452.668
Diâmetro médio dos poros de dessorção BJH	292.484
COM CALCINAÇÃO	
Área superficial	Valores (m² . g⁻¹)
Área superficial de um ponto P/P ₀ = 0.200822545	1.3359
Área superficial BET	1.2551
Área superficial de Langmuir	1.9706
Área superficial externa t-Plot	9.0853
Adsorção BJH cumulativa na área superficial de poros com diâmetro entre 15.000 Å e 3000.000 Å	0.599
Dessorção BJH cumulativa na área superficial de poros com diâmetro entre 15.000 Å e 3000.000 Å	0.8187
Volume de poro	Valores (cm³ . g⁻¹)
Adsorção de ponto único - volume total de poros menores que 1248.854 Å de diâmetro em P/P ₀ = 0.984394803	0.005711
Dessorção de ponto único - volume total de poros menores que 544.786 Å de diâmetro em P/P ₀ = 0.963415283	0.003828
Volume de microporo t-Plot	-0.011261
Adsorção BJH cumulativa - volume de poros com diâmetro entre 15.000 Å e 3000.000 Å	0.007139
Dessorção BJH cumulativa - volume de poros com diâmetro entre 15.000 Å e 3000.000 Å	0.007084
Tamanho do poro	Valores (Å)
Largura média dos poros de adsorção (4v/A de BET)	182.0153
Largura média dos poros de dessorção (4v/A de BET)	121.9890
Diâmetro médio dos poros de adsorção BJH	477.029
Diâmetro médio dos poros de dessorção BJH	346.093