



Andreia Filipa Ferreira dos Santos

Recuperação de fósforo de efluentes líquidos por processos de adsorção

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Margarida Quina e Professor Doutor Licínio Ferreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho de 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Andreia Filipa Ferreira dos Santos

Recuperação de fósforo de efluentes líquidos por processos de adsorção

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, submetida ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Margarida Maria João de Quina
Prof. Dr. Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Coimbra, julho de 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*“You have to stay in school. You have to.
You have to go to college. You have to get your degree.
Because that's the one thing people can't take away from you, your education.
And it is worth the investment.”*

Michelle Obama

AGRADECIMENTOS

Este trabalho representa o fim de uma etapa e o princípio de outra. Tenho que ser grata e ter a humildade suficiente para reconhecer que muita gente contribuiu para que isto fosse possível. Como tal, deixo de seguida algumas notas de agradecimento.

Aos meus orientadores, professora doutora Margarida Quina e professor doutor Licínio Ferreira, um muito obrigado por toda a partilha de conhecimento, pela disponibilidade que sempre demonstraram e por me ajudarem a completar esta etapa final com toda a tranquilidade possível. Acima de tudo, obrigado pela oportunidade de desenvolver este trabalho convosco.

À Aline pela sua generosidade, simpatia e por ter sido o meu amparo e a minha guia no laboratório, sem nunca pedir nada em troca, apenas ficando feliz com o meu sucesso. Nunca me esquecerei disso. Igualmente ao Luciano pela ajuda nos testes finais de germinação de sementes.

A todos os meus amigos de longa data e colegas de curso por terem feito parte do meu percurso universitário. Em especial, às minhas companheiras de horas no laboratório, Carmina e Carolina, com certeza sem vocês teria sido um pouco mais difícil.

À Câmara Municipal de Oliveira do Bairro, um muito obrigado por apostar na formação dos jovens do seu concelho e por o permitir através de apoio financeiro.

À Teresa, ao Aníbal, ao Bernardo e à Eliana, por me mostrarem que para ser família não se precisa de ter o mesmo sangue. Por todo o apoio e serenidade que me deram nas fases mais complicadas da minha vida pessoal. Pela presença constante na minha vida académica e pela felicidade demonstrada pelas minhas concretizações pessoais.

E por fim, e com toda a certeza não menos importante, ao Ruben. Por ser o meu pilar, o meu apoio constante e a minha força em todas as etapas da minha vida. Pela paciência e compreensão nos momentos de maior ausência. Pelo incentivo, por nunca desistir de mim e por me mostrar que eu posso ser sempre um pouco melhor. Nunca saberei como te agradecer o suficiente por tudo. Este trabalho também é um pouco teu.

Um muito obrigado a todos... porque “juntos somos mais fortes”!

RESUMO

A escassez de fósforo tornou-se um problema central na União Europeia no Século XXI. A sua recuperação é da maior importância, tendo em conta que o fósforo é considerado um macronutriente para vários processos fisiológicos e bioquímicos, sendo insubstituível na área dos fertilizantes.

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar a viabilidade da recuperação de fósforo através de processos de adsorção em descontínuo e em coluna de leito fixo com recurso a um resíduo industrial (casca de ovo) modificado termicamente.

Com base em testes iniciais, a casca de ovo calcinada a 700 °C (CES700) foi a opção escolhida por apresentar melhor desempenho como bioadsorvente. De facto, na avaliação preliminar, foi possível verificar que para pH 8 e concentração de 100 mg/L, a remoção observada de P-PO₄ foi de 96,1%. Este material foi caracterizado relativamente à área específica, ao volume de poros, pH de ponto de carga zero, aos sólidos totais dissolvidos e à matéria orgânica, bem como com recurso a XRD, SEM-EDS e análise termogravimétrica

Para o processo em descontínuo, foi avaliada a influência do pH e da dose de adsorvente. Para além disso, foi determinada a isotérmica de adsorção e realizados estudos cinéticos. O modelo de Langmuir-Freundlich foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio e a capacidade máxima do CES700 foi de 39,0 mg P-PO₄/g. O processo de adsorção é controlado por uma cinética de pseudo-primeira ordem com constantes entre 0,063 e 0,224 min⁻¹.

Para os estudos em coluna de leito fixo, para uma concentração de alimentação (C₀) de 100 mg/L, o valor máximo de fração de leito saturado no ponto de rutura (FLS) obtido foi de 0,40 para uma altura de leito (H) de 5 cm e uma velocidade superficial (u₀) de 2,83 cm/min. Para a mesma C₀ e H, foi possível minimizar a diferença entre o tempo de rutura e o tempo de exaustão para uma u₀ de 5,66 cm/min. Mantendo H e u₀, o aumento da C₀ conduziu a uma saturação mais rápida da coluna. As curvas de rutura foram bem ajustadas através dos modelos de Yoon-Nelson, Thomas e Bohard-Adams, com R² iguais ou superiores a 0,98.

Em relação aos testes de germinação, concluiu-se que o adsorvente CES700 com fósforo adsorvido conduziu a índices de germinação de 120 e 124% para 48 e 72 h, respetivamente, sendo este material estatisticamente melhor do que os outros usados como termo de comparação. Assim, os resultados obtidos reforçam a possibilidade de utilizar a casca de ovo com fósforo adsorvido diretamente como fertilizante.

Após todos os estudos realizados, foi possível concluir que o bioadsorvente desenvolvido pode ser aplicado em processos em descontínuo e em coluna com o objetivo de recuperar fósforo, na forma de fosfato, de efluentes líquidos. Para além disso, o adsorvente com fosfato indicia boas características como fertilizante.

Palavras-chave: Fósforo, fosfato, adsorção, casca de ovo, calcinação, leito fixo, cinética, germinação, *Lepidium Sativum*

ABSTRACT

Phosphorus scarcity has become a central problem in the European Union in the 21st Century. Phosphorus recovery is a key issue because this element is a macronutrient for several physiologic and biochemical process. Besides, it is irreplaceable in fertilizers area.

This work aims to evaluate the feasibility of recovery phosphorus by adsorption processes in batch and fixed-bed column, using thermal modified industrial waste (eggshell) as adsorbent.

The screening phase revealed that calcined eggshell at 700 °C (CES700) is the best bio-adsorbent. In a preliminary evaluation, for a pH solution of 8 and a concentration of 100 mg/L, a removal of P-PO₄ of 96,1% was obtained. This material was characterized in relation to the specific area, pore volume, zero-point charge pH, total dissolved solids and organic matter. Moreover, XRD spectra, SEM-EDS images and thermogravimetric analysis were used to assess specific properties.

For the batch process, the influence of pH and adsorbent dosage were investigated. In addition, adsorption isotherm was determined, and kinetic studies were carried out. Langmuir-Freundlich model shows the best fitting to the experimental data and the maximal adsorption capacity for CES700 was 39,0 mg P-PO₄/g. The adsorption process is controlled by a pseudo-first order kinetic with constants between 0,063 and 0,224 min⁻¹.

In fixed-bed studies, the maximum saturated bed fraction in the rupture point (FLS) was 0,40 for a feed concentration (C₀) of 100 mg/L, a bed height (H) of 5 cm and a superficial speed (u₀) of 2,83 cm/min was used. For the same H and C₀, it is possible to minimize the difference between rupture time and exhaustion time for a superficial speed of 5,66 cm/min. For the same H and u₀, column saturation is faster for a greater C₀. Yoon-Nelson, Thomas and Bohard-Adams models properly adjust the saturation curves, with values of R² equal or greater than 0,98.

From germination tests, it was possible to conclude that CES700 with adsorbed phosphorus brings to a germination index of 120 and 124% to 48 and 72h, respectively. This material is statistically better than the others tested, which opens the possibility of use it as fertilizer.

This study showed that the developed bio-adsorbent can be applied in batch and fixed-bed processes to recover phosphorus in the phosphate form from liquid effluents, and the adsorbent may be further used as fertilizer.

Key-words: Phosphorus, phosphate, adsorption eggshell, calcination, fixed-bed, kinetics, germination, *Lepidium Sativum*

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Nomenclatura	xii
Acrónimos	xiv
1. Introdução	1
1.1. Motivação do trabalho	1
1.2. Objetivo	2
1.3. Organização do trabalho.....	2
2. Fundamentos Teóricos	3
2.1. O elemento fósforo e a sua relevância tecnológica	3
2.2. Processos de adsorção	5
2.2.1. Fatores que influenciam a adsorção.....	6
2.3. Adsorção em descontínuo.....	8
2.3.1. Equilíbrio de adsorção.....	8
2.3.2. Isotérmicas de adsorção.....	9
2.3.3. Modelos cinéticos	11
2.4. Adsorção em coluna de leito fixo	12
2.4.1. Curva de saturação	12
2.4.2. Modelos empíricos de adsorção em leito fixo	15
2.5. Casca de Ovo – Características e aplicações	16
2.6. Pré-tratamentos ao adsorvente.....	19
3. Estado da Arte	21
3.1. Remoção de fósforo por processos de adsorção em descontínuo.....	21
3.2. Remoção de fósforo em processos de adsorção em coluna de leito fixo.....	24
3.3. Características do material	25
4. Materiais e métodos	27
4.1. Materiais.....	27
4.1.1. Adsorvente.....	27
4.1.2. Adsorvato	27
4.2. Técnicas analíticas.....	28

4.2.1.	Espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) ..	28
4.2.2.	Microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM-EDS)	28
4.2.3.	Difração de raio-X (XRD)	28
4.2.4.	Termogravimetria e calorimetria de varrimento diferencial (TGA-DSC)	29
4.2.5.	Área de superfície específica	29
4.2.6.	Determinação do pH e pH do ponto de carga zero (pH _{ZPC}) das amostras.....	29
4.2.7.	Análise da porosidade do leito	29
4.3.	Testes de adsorção em descontínuo	30
4.3.1.	Seleção do adsorvente	30
4.3.2.	Isotérmicas de adsorção	31
4.3.3.	Testes cinéticos	31
4.4.	Estudos de adsorção em coluna	32
4.5.	Estudos de germinação de sementes	32
5.	Resultados.....	35
5.1.	Seleção do adsorvente.....	35
5.1.1.	Efeito do tratamento térmico no adsorvente	35
5.1.2.	Efeito do pH na estabilidade do adsorvente	37
5.1.3.	Efeito do pH inicial na capacidade de remoção	38
5.2.	Caracterização do adsorvente.....	40
5.3.	Estudos de adsorção em descontínuo.....	45
5.3.1.	Influência da concentração inicial de adsorvato e da dosagem de adsorvente.....	45
5.3.2.	Isotérmica de adsorção.....	46
5.3.3.	Estudos cinéticos.....	47
5.4.	Estudos de adsorção em coluna de leito fixo	49
5.4.1.	Influência da velocidade superficial na curva de saturação	49
5.4.2.	Influência da concentração de alimentação na curva de saturação	50
5.4.3.	Ajuste dos dados experimentais aos modelos empíricos	52
5.5.	Estudo de germinação de sementes.....	53
6.	Conclusões e trabalhos futuros	55
	Referências.....	57
	ANEXOS.....	65
	Anexo I. Dados de segurança de reagentes utilizados	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Países com maior produção mundial de rocha de fosfato, em 2017 (Adaptado de Statista (2017)).	3
Figura 2.2 - Diagrama de distribuição de espécies em função do pH (Adaptado de Liu et al., 2012).	4
Figura 2.3 - Processo de adsorção e conceitos (Adaptado de Worch (2012)).	5
Figura 2.4 - Representação genérica para as isotérmicas de Langmuir e Freundlich.	10
Figura 2.5 – Representação genérica para os modelos cinéticos (Adaptado de Zhang et al., 2014).	12
Figura 2.6 - Curva de saturação com destaque para diferentes tempos de operação (Adaptado de Seader e Henley, 2006).	13
Figura 2.7 - Diagrama da curva de saturação para um sistema ideal (Adaptado de Seader e Henley (2006)).	13
Figura 2.8 – Esquema das cinco camadas estruturais que constituem a ES (Adaptado de Lammie et al (2005)).	17
Figura 2.9 – Principais aplicações industriais da ES.	18
Figura 4.1 - Casca de ovo (a) com e (b) sem membrana externa.	27
Figura 4.2 - Esquema das experiências em coluna.	32
Figura 5.1 - Casca de ovo (a) após secagem a 105 °C; e depois da calcinação (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C e (e) 900 °C.	35
Figura 5.2 – Influência da temperatura na (a) perda de massa (%) do material e (b) remoção de P-PO ₄ (%) (para C ₀ = 100 mg P-PO ₄ /L, 10 g/L de adsorvente, 25 °C).	36
Figura 5.3 - Perda de massa quantificada como TDS (%) em função do pH da solução para o adsorvente obtido a diferentes temperaturas de calcinação.	37
Figura 5.4 – Eficiência de remoção de P-PO ₄ para os materiais CES600, CES700 e CES800 para: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9; d) pH 11	39
Figura II.5.5 – pH do ponto de carga zero para a CES700 e ES.	40
Figura 5.6 - Isotérmicas de adsorção e dessorção de N ₂ para a ES e a CES700.	41
Figura 5.7 – Imagens de SEM com ampliação de 10000x e espectro dos elementos do CES700: (a) Casca de ovo calcinada a 700 °C; (b) Casca de ovo calcinada a 700 °C após contacto com solução de fosfato.	42
Figura 5.8 – Análise XRD para a casca de ovo (a) seca a 105 °C e (b) calcinada a 700 °C.	43
Figura 5.9 – Curvas (a) TGA e (b) TGA-DSC obtidas em atmosfera de azoto (100 mL/min) num intervalo de temperatura entre 25 e 1000 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min.	44

Figura 5.10 – Influência da (a) concentração inicial de adsorvato para uma dose de 10 g/L de adsorvente; (b) dose de adsorvente na capacidade de remoção de P-PO ₄ , para C ₀ = 600 mg P-PO ₄ /L.	45
Figura 5.11 – Isotérmica de equilíbrio a 25 °C e ajuste de modelos de previsão.....	46
Figura 5.12 – Estudo cinético para diferentes concentrações e ajuste através de modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (25 °C)	48
Figura 5.13 – Curvas de saturação experimentais e ajuste através de modelos empíricos para diferentes velocidades superficiais.....	49
Figura 5.14 - Curvas de saturação experimentais e ajuste através de modelos empíricos para diferentes concentrações iniciais de solução.....	51
Figura 5.15 – Índice de germinação (GI) para as diferentes amostras testadas após 48 e 72 h (letras iguais correspondem a resultados estatisticamente iguais e letras diferentes a diferenças estatísticas relevantes).	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre adsorção física e química (Green e Perry, 2007).....	6
Tabela 2.2 - Produção de ovos para consumo e de resíduos de ES para países europeus em 2016 e 2017 (adaptado de European Commission: Agriculture and Rural Development (2017)).....	18
Tabela 3.1 - Estudos de adsorção em descontínuo para casca de ovo (ES) e casca de ovo calcinada (CES).....	21
Tabela 3.2 - Estudos de adsorção em descontínuo para ES com tratamento químico.....	23
Tabela 3.3 - Estudos de adsorção em descontínuo utilizando calcite como adsorvente.....	23
Tabela 3.4 - Estudos de adsorção em coluna para remoção de fósforo.....	24
Tabela 3.5 - Características da casca de ovo e da casca de ovo calcinada para outros estudos.....	25
Tabela 4.1 – Condições operacionais dos ensaios em coluna.	32
Tabela 4.2 – Classificação do material conforme o índice de germinação (Adaptado de Trautmann e Krasny, 1997).	33
Tabela 5.1 – Cor e perda de massa da amostra em função da temperatura calcinação.	36
Tabela 5.2 – Remoção de P-PO ₄ (%) em função da temperatura calcinação para outros estudos.	37
Tabela 5.3 – Propriedades físicas da casca de ovo seca a 105 °C e calcinada a 700 °C.	40
Tabela 5.4 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.	47
Tabela 5.5 – Parâmetros obtidos para os três modelos cinéticos.....	48
Tabela 5.6 – Capacidades máximas de adsorção obtidas pela isotérmica e nos estudos cinéticos.	49
Tabela 5.7 – Condições experimentais e parâmetros de caracterização do processo para os ensaios 1 e 2.	50
Tabela 5.8 – Condições experimentais e parâmetros de caracterização do processo para os ensaios 2 e 3.	51
Tabela 5.9 – Parâmetros dos modelos empíricos obtidos para as diferentes curvas de saturação.	52
Tabela I.1 – Dados de segurança dos reagentes usados ao longo do trabalho.	67

NOMENCLATURA

A_{BET}	Área de superfície BET (m^2/g)
C	Concentração de adsorvato (mg/L)
C_0	Concentração inicial (mg/L)
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L)
C_t	Concentração de adsorvato ao longo do tempo (mg/L)
$CR_{SG,i}$	Comprimento médio da raiz das sementes germinadas na amostra i
$CR_{SG,controle}$	Comprimento médio da raiz das sementes germinadas na amostra de controle
d_p	Diâmetro da partícula (mm)
GI	Índice de germinação (%)
h	Velocidade de adsorção ($mg/g \text{ min}$)
H	Humidade (%)
I	Constante do modelo de difusão intraparticular (mg/g)
k_F	Constante da isotérmica de Freudlich ($((mg/g)/(L/mg))^{1/n}$)
k_i	Constante de velocidade para o modelo de difusão intraparticular ($mg/g \text{ min}^{0,5}$)
k_L	Constante da isotérmica de Langmuir (L/mg)
k_{LF}	Constante da isotérmica de Langmuir-Freudlich (L/mg)
k_1	Constante de velocidade de adsorção da cinética de primeira ordem ($1/min$)
k_2	Constante de velocidade de adsorção da cinética de segunda ordem ($g/mg \text{ min}$)
m_i	Massa de adsorvato i (mg)
m_a	Massa de adsorvente (g)
m_{na}	Massa não adsorvida (g)
n	Constante da isotérmica de Freudlich
$N_{SG,i}$	Número médio de sementes germinadas na amostra i
$N_{SG,controle}$	Número médio de sementes germinadas na amostra de controle
n_{LF}	Constante da isotérmica de Langmuir-Freudlich
q	Quantidade adsorvida (mg/g)
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)
q_m	Capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg/g)
$q_{m, LF}$	Capacidade de máxima de adsorção para o modelo de Langmuir-Freudlich (mg/g)
q_t	Quantidade adsorvida ao longo do tempo (mg/g)
Q	Caudal volumétrico (mL/min)
$R(P-PO_4)$	Remoção de P em forma de PO_4^{3-} (%)
S_{BET}	Área específica de BET (m^2/g)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
T_{cal}	Temperatura de calcinação ($^{\circ}C$)
t	Tempo (min)
t_{BP}	Ponto de rutura (min)
t_E	Tempo de exaustão (min)

t_f	Tempo total de operação (min)
t_{st}	Tempo estequiométrico (min)
V	Volume (m^3)
V_L	Volume de solução (mL)
V_{poros}	Volume de poros ($\mu\text{L/g}$)
ε	Porosidade interparticular
ε_b	Porosidade <i>bulk</i>
ε_p	Porosidade intraparticular
τ	Tempo de residência (min)
ξ	Fator de capacidade
ΔM	Perda de massa (%)

ACRÓNIMOS

BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CES	<i>Calcined eggshell</i>
EC	<i>European Comission</i>
EDXRF	<i>Elemental Analysis by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
ES	<i>Eggshell</i>
EU	<i>European Union</i>
FLS	<i>Saturated bed fraction</i>
MTZ	<i>Mass transference zone</i>
SEM-EDS	<i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy</i>
TDS	<i>Total dissolved solids</i>
TGA-DSC	<i>Thermogravimetry & Differential Scanning Calorimetry</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação do trabalho

O crescimento desmedido da população mundial associado ao aumento do consumo, bem como à extração de recursos naturais a velocidades descontroladas têm contribuído para criar desequilíbrios ambientais. Como resultado desta pressão ambiental e apesar de não ser tão amplamente estudada como a escassez da água ou as alterações climáticas, a escassez de fósforo (P) é uma problemática em emergência no Século XXI (Cordell e Neset, 2014). Prova disso é o facto de, em 2017, a Lista de Matérias-Primas Críticas para a União Europeia (EU) ter sido atualizada em relação à anterior versão de 2014, sendo-lhe adicionado o elemento fósforo como matéria-prima crítica (European Commission, 2017).

O fósforo é o 11º elemento mais abundante na crosta terrestre, podendo ser encontrado, em quantidades de interesse mineralógico, num número limitado de países, sendo que existe predominantemente na forma fosfato (PO_4^{3-}). Este é um elemento fundamental para o crescimento, metabolismo e reprodução de organismos, pelo que é essencial para a produção agrícola. Desta forma, o fósforo é uma importante matéria-prima para o fabrico de fertilizantes, como suplemento alimentar para animais e na preparação de medicamentos (Abdulai et al., 2015). Por outro lado, este elemento não é possível ser substituído, nem sintetizado, sendo a sua principal fonte de obtenção a rocha de fósforo.

Apesar de toda a importância que lhe é atribuída, o fosfato proveniente da indústria, da agricultura e dos efluentes domésticos é a principal fonte de acumulação de fósforo na água ou em efluentes líquidos. Esta acumulação apresenta como consequências a alteração do pH da água e o fenómeno de eutrofização que, por sua vez, origina o crescimento de algas e a diminuição do oxigénio dissolvido na água. Esta cadeia de eventos apresenta efeitos negativos na vida aquática, levando à morte de muitos seres vivos (Ramayahayam et al., 2014).

Desta forma, a principal motivação deste trabalho prende-se com a exploração de uma via de recuperação de fósforo da água ou de efluentes líquidos. Esta ação é crucial tendo em vista o controlo do fenómeno de eutrofização, a impossibilidade de substituir o fósforo por outro elemento nas funções que este desempenha, o decréscimo das reservas (não renováveis) de fósforo na crosta terrestre e a implementação do conceito de Economia Circular. Até à data, diversos métodos de remoção de fósforo de matrizes líquidas têm vindo a ser aplicados, podendo estes dividir-se em: métodos químicos, tais como precipitação e adsorção; métodos físicos, como por exemplo microfiltração e osmose reversa; e métodos biológicos, tais como a assimilação e a estabilização. Para a realização deste trabalho, o método escolhido foi a adsorção que apresenta várias vantagens face aos restantes métodos, sendo estas o baixo custo de operação e o fácil manuseamento, bem como a elevada eficiência (Panagiotou et al., 2018).

Tendo em vista que a recuperação de fósforo ocorrerá através de processos de adsorção e adotando uma perspetiva mais direcionada para a reutilização, torna-se aliciante a utilização de resíduos industriais e agrícolas como adsorventes. Um dos fatores essenciais nos processos de adsorção é a

seleção do adsorvente que condiciona o processo a nível da economia, da eficiência e da versatilidade. Na literatura podem ser encontrados estudos para remoção de P-PO₄ (fósforo na forma de PO₄³⁻) com recurso a cinzas volantes, *red mud* (resíduo resultante da indústria de produção de alumina) e casca de ostra. Este tipo de materiais têm a vantagem de serem adsorventes de baixo custo e facilmente disponíveis. Atendendo a estes aspetos e tendo em conta que na Europa a nível industrial se produzem, anualmente, cerca de 700 mil toneladas de resíduo de casca de ovo (*Eggshell* – ES) tornou-se uma motivação a utilização deste resíduo como bioadsorvente nos testes a realizar no presente trabalho (European Commission: Agriculture and Rural Development, 2017). Para além disto, a casca de ovo é rica em carbonato de cálcio (CaCO₃) que possui elevada capacidade de adsorção de P e o seu aproveitamento como adsorvente reduz a quantidade a ser depositada em aterro, minimizando assim as problemáticas ambientais (Oliveira et al., 2015).

1.2. Objetivo

Este trabalho centra-se na análise da eficiência da casca de ovo (natural e modificada) como bioadsorvente na remoção de fósforo de matrizes aquosas através de processos de adsorção.

Neste âmbito o presente trabalho compreendeu as seguintes etapas:

- Preparação e caracterização do bioadsorvente;
- Estudos de adsorção em descontínuo: estudos de equilíbrio das condições operacionais com influência na eficiência da adsorção, como por exemplo, o pH; isotérmica de adsorção; estudos cinéticos;
- Estudos de adsorção em coluna.

Em relação ao bioadsorvente, a sua preparação envolveu tratamentos mecânico e térmico. Para além disso, estudou-se a aplicabilidade da casca de ovo com fósforo como fertilizante. Como tal, realizaram-se testes de germinação a nível laboratorial para compreender a influência do material em questão na germinação de sementes de *Lepidium Sativum*.

1.3. Organização do trabalho

Esta dissertação está organizada em seis capítulos. O primeiro capítulo inclui a motivação e o objetivo do trabalho. O Capítulo 2 reúne os fundamentos teóricos necessários para a compreensão do trabalho a realizar. No Capítulo 3 é possível encontrar uma revisão bibliográfica do assunto em análise, com resultados de outros trabalhos que, posteriormente, podem vir a ser comparados com os do presente estudo. A descrição dos materiais e métodos usados está presente no Capítulo 4. No Capítulo 5 encontram-se os resultados experimentais, bem como a sua análise e discussão crítica. Por fim, o Capítulo 6 resume as principais conclusões retiradas do trabalho realizado e sugestões para futuros trabalhos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. O elemento fósforo e a sua relevância tecnológica

O fósforo é um elemento químico de símbolo P, com número atômico 15 e enquadra-se na categoria dos não-metais, sendo o 11º elemento mais abundante na crosta terrestre (Abdulai et al., 2015). Apesar disso, raramente se encontra isolado na natureza devido à sua elevada reatividade, associando-se, por norma, a outros elementos para formar fosfatos. A descoberta do fósforo elementar ocorreu no Século XVII, quando o químico alemão Henning Brand destilava urina com o objetivo de obter ouro. No entanto, o resultado dessa destilação foi um sólido branco inflamável, denominado fósforo. Além do fósforo branco, também é possível encontrar o elemento fósforo como fósforo vermelho, resultante da transformação de fósforo branco sob ação da luz.

Atualmente, a grande fonte de obtenção de P são as rochas de fósforo (não renováveis). Em 2017, a produção mundial de rocha de fósforo foi de 263 milhões de toneladas, estando representados na Figura 2.1 os quatro países com maior influência neste valor.

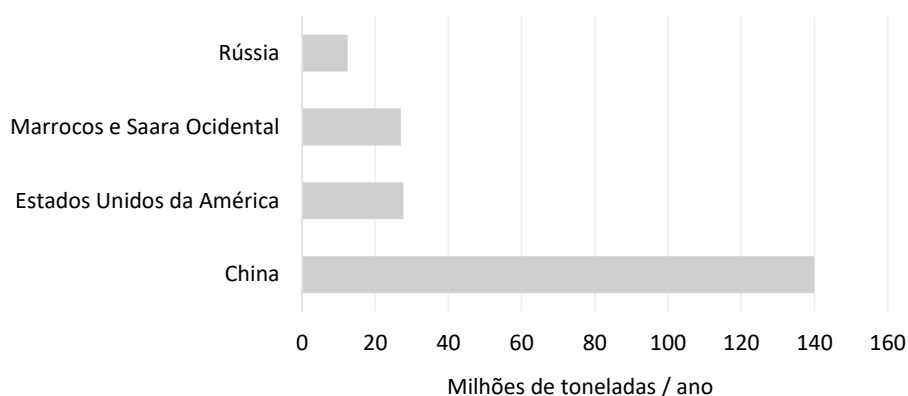


Figura 2.1 - Países com maior produção mundial de rocha de fosfato, em 2017 (Adaptado de Statista (2017)).

O fósforo é um nutriente essencial para diversos processos fisiológicos e bioquímicos, nomeadamente para o crescimento, metabolismo e reprodução de organismos. Para além disso, este elemento não pode ser substituído por outro nas funções que desempenha. A sua principal aplicação é em fertilizantes, exercendo assim um papel fundamental nesta área e, conseqüentemente, na produção de alimentos. Como tal, tendo em conta a sua importância, há uma preocupação acrescida em relação à exploração das fontes não renováveis que permitem a sua obtenção a um custo aceitável. Esta problemática apresenta principal impacto no setor agrícola, uma vez que este elemento permite regular a produtividade, que é um fator de extrema importância devido ao crescimento populacional desmedido a nível global (Sim, 2016).

Toda a importância em torno do uso de fósforo em fertilizantes está relacionada com a escassa quantidade deste em determinados solos, o que motiva a sua utilização como aditivo. Apesar disto, o uso inadequado e excessivo de fertilizantes com fósforo no solo tem provocado a sua acumulação,

uma vez que este não é, por vezes, totalmente processado pelas plantas. Essa acumulação pode, posteriormente, originar o seu aparecimento nos ecossistemas aquáticos e provocar o fenómeno de eutrofização, consequência da presença de uma quantidade excessiva deste nutriente na água. A eutrofização consiste, sucintamente, no crescimento descontrolado de algas ou de outras plantas aquáticas. A decomposição dessas algas tem como consequências, não só o aparecimento de odores desagradáveis, mas também a diminuição dos níveis de oxigénio, originando a morte de espécies aquáticas aeróbias. Para além da acumulação de fertilizantes nos solos, a eutrofização é também provocada pela descarga de efluentes líquidos nos meios hídricos com quantidades de fósforo acima dos limites legais (Bennett et al., 2001).

Segundo o Regulamento (EC) nº 1882/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, a concentração máxima de P para descarga de estações de tratamento de águas residuais urbanas é de 2 mg/L. Por norma, concentrações superiores a este limite tendem a potenciar o desenvolvimento do fenómeno de eutrofização. No entanto, antes de sujeitos a tratamento, os efluentes industriais e domésticos contêm concentrações superiores a 10 mg/L e 4-15 mg/L de fosfato, respetivamente (Guo et al., 2017). Desta forma, a remoção de P é fundamental, não só para o reutilizar, por exemplo, como fertilizantes novamente, mas também para evitar fenómenos prejudiciais para o meio ambiente.

Uma vez que o principal objetivo deste trabalho é a análise de um método eficiente de remoção de fósforo a partir de matrizes aquosas, nomeadamente de efluentes líquidos industriais e domésticos, compreender as especiações do P é um aspeto importante. Tal como já foi referido anteriormente, o fósforo não se encontra na sua forma elementar, mas sim associado a outros elementos. Existem diversas variações de fosfatos, podendo ser divididos em duas grandes categorias: orgânicos (organofosfatos) e inorgânicos. No grupo dos organofosfatos encontram-se os estéres do ácido fosfórico. Já a categoria dos inorgânicos agrupa os orto-fosfatos e os fosfatos condensados. Estes últimos são tipos de fosfatos que contêm saís, metais ou minerais, como o cálcio. Os orto-fosfatos são os mais encontrados em situações de tratamento de águas e estão diretamente relacionados com o fenómeno de eutrofização, como tal serão o grupo estudado ao longo deste trabalho. Assim, é necessário ter em consideração a distribuição das diferentes espécies, dentro do grupo dos orto-fosfatos, em função do pH (Figura 2.2) para perceber a facilidade da sua remoção em meios aquosos.

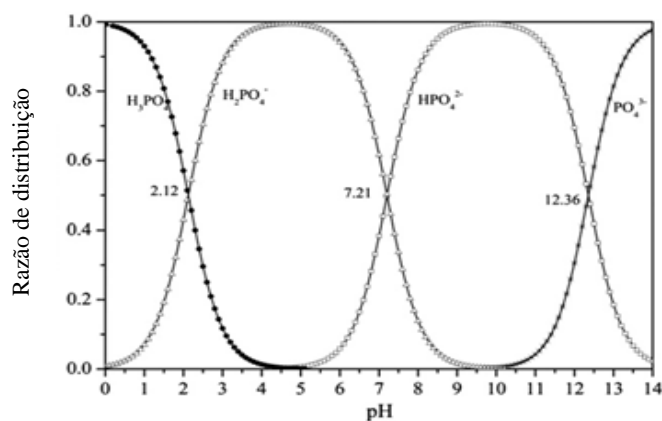


Figura 2.2 - Diagrama de distribuição de espécies em função do pH (Adaptado de Liu et al., 2012).

Pela análise da Figura 2.2, verifica-se que até pH 2, a espécie predominante é o ácido fosfórico (H_3PO_4). A partir de pH 2, a espécie H_3PO_4 ainda existe em solução, mas em menores concentrações do que o dihidrogeno fosfato (H_2PO_4^-). Até pH 7, a espécie dominante é o H_2PO_4^- , sendo que após este valor, a espécie que se encontra em maior quantidade é o hidrogeno fosfato (HPO_4^{2-}). Por fim, após pH 12, a espécie predominante é o íon fosfato (PO_4^{3-}). Assim, na análise do processo de adsorção, o pH vai ser uma variável chave, desde logo por este influencia a especiação química do P.

2.2. Processos de adsorção

O método de recuperação de fósforo escolhido neste trabalho foi a adsorção. A adsorção é um fenómeno de superfície que é largamente empregue para remover substâncias de fases fluidas (gases ou líquidos). Os processos de adsorção consistem, sucintamente, na difusão de moléculas, átomos ou iões para a superfície de um sólido. Essas espécies químicas estabelecem ligações com a superfície do sólido ou ficam, simplesmente, aprisionadas através de forças intermoleculares fracas. Na adsorção, o material sólido é denominado de adsorvente, enquanto as espécies que são adsorvidas (soluto) designam-se adsorvatos. Para além destes conceitos, em oposição à adsorção, existe a dessorção que consiste no retorno das espécies adsorvidas do sólido para a fase fluida. O processo de dessorção é possível através da alteração das propriedades da fase fluida. A Figura 2.3 ilustra os conceitos mais relevantes no processo de adsorção.

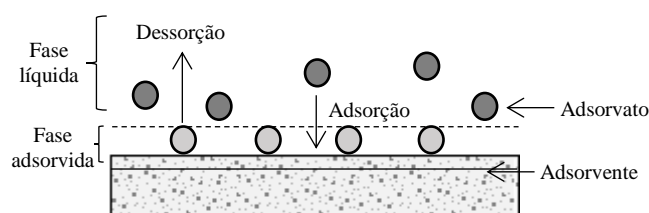


Figura 2.3 - Processo de adsorção e conceitos (Adaptado de Worch (2012)).

De modo simplificado, a adsorção de um soluto, que se encontra presente numa fase fluida, para os sítios ativos do adsorvente é realizada em quatro passos consecutivos (Choy et al., 2004):

- i. Transporte do soluto da fase fluida, por convecção, para a camada limite de fluido que envolve o adsorvente;
- ii. Transporte do soluto, por difusão molecular, da superfície exterior do adsorvente para o interior da estrutura dos poros;
- iii. Migração do adsorvato dentro dos poros do adsorvente através de difusão intraparticular;
- iv. Ligação do adsorvato aos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente.

Dependendo das forças de interação entre as moléculas do fluido e as moléculas do sólido, a adsorção pode também ser classificada como física ou química. Para o caso da adsorção química, visto que envolve a formação de ligações química, a velocidade da ocorrência do passo iv) pode ser lenta e limitante. Para a adsorção física, o passo iv) é praticamente instantâneo, uma vez que só

depende da frequência de colisão das moléculas com a superfície porosa. Na Tabela 2.1, encontram-se detalhadas algumas características dos dois tipos de adsorção.

Tabela 2.1 - Comparação entre adsorção física e química (Green e Perry, 2007).

Adsorção física	Adsorção química
- Forças de interação fracas – Van der Waals	- Forças de interação de ligação química
- Entalpia envolvida é inferior a 50 kJ/mol	- Entalpia envolvida superior a 50 kJ/mol
- Ocorre, por norma, a baixas temperaturas e diminui com o aumento da mesma	- Sucede-se a temperaturas elevadas
- É reversível	- É irreversível
- Pode haver formação de múltiplas camadas de adsorvato na superfície do adsorvente	- Há formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente

Ao contrário da adsorção em gases, a adsorção em líquidos é um fenómeno mais complexo de analisar experimentalmente. No caso dos gases, quando as partículas de adsorvente são colocadas em contacto com gás puro, os poros são preenchidos com esse gás e a quantidade adsorvida é determinada pela diminuição na pressão total. Para os líquidos o mesmo já não acontece, uma vez que a pressão se mantém constante, não existindo assim um método experimental que permita determinar a extensão da adsorção. Assim, assume-se que a mudança na composição do líquido que se encontra em contacto com o sólido poroso se deve integralmente à adsorção do soluto (Seader e Henley, 2006).

2.2.1. Fatores que influenciam a adsorção

Diversos são os fatores que determinam a eficiência do processo de adsorção, tais como, a concentração inicial do soluto, a temperatura, o pH, o tempo de contacto adsorvente/adsorvato, a agitação e a natureza do adsorvente (Worch, 2012; Ruthven, 1984).

o Concentração inicial

Em geral, a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração inicial de adsorvato. Para além disso, a concentração está também relacionada com a taxa de adsorção, isto é, concentrações mais elevadas levam a taxas de adsorção mais elevadas. Isto deve-se ao facto de o processo de adsorção ocorrer devido a uma *driving-force* entre o adsorvente e o adsorvato.

o Temperatura

A temperatura pode controlar a adsorção, uma vez que este processo é, por norma, exotérmico. Assim, na maioria dos casos a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura do sistema. No caso de bioadsorventes, a capacidade de adsorção pode aumentar com o aumento da temperatura devido à dissociação de espécies presentes na superfície.

o pH

A variação do pH está dependente da concentração de íons H^+/OH^- que são fortemente adsorvidos, sendo que a adsorção dos restantes íons da solução é condicionada pelo pH da solução. A variação do pH afeta também o processo de adsorção devido à possível dissociação de grupos funcionais na superfície dos sítios ativos do adsorvente. Estes fenómenos originam alterações tanto na cinética, como no equilíbrio de adsorção.

o Tempo de contacto adsorvente/adsorvato

No caso da adsorção física, a maioria do soluto é adsorvido na superfície do adsorvente num reduzido tempo de contacto. Para além disso, a captação de adsorvato é rápida nos instantes iniciais e torna-se mais lenta perto do equilíbrio. Em oposição, para o caso da adsorção química o equilíbrio é atingido após um longo período de contacto entre adsorvente/adsorvato.

o Agitação

A agitação para processos de adsorção em descontínuo é de extrema importância para garantir o contacto adequado entre o adsorvente e a solução. Para uma agitação baixa, a camada limite de fluido que envolve o adsorvente torna-se mais espessa e o processo é controlado maioritariamente por transferência de massa. Com o aumento da agitação, essa camada limite reduz-se em termos de espessura e a resistência à transferência de massa diminui, passando o processo a ser controlado por difusão intraparticular.

o Adsorvente

Um dos fatores mais relevante para o correto funcionamento dos processos de adsorção e para obter a eficiência pretendida é a escolha do adsorvente. Como tal, deve-se ter em consideração algumas das seguintes características (Seader e Henley, 2006):

- i. Elevada seletividade para o processo a realizar;
- ii. Elevada capacidade de adsorção do adsorvente para com o adsorvato;
- iii. Propriedades químicas e térmicas estáveis, principalmente reduzida solubilidade no fluido em questão para salvaguardar a quantidade de adsorvente e as suas propriedades;
- iv. Não ter tendência para promover reações químicas indesejáveis;
- v. Capacidade para ser regenerado;
- vi. Baixo custo.

Para garantir estas características, um dos parâmetros mais importantes a controlar no adsorvente é a sua área de superfície interna, uma vez que a capacidade de adsorção é maioritariamente assegurada por esta. O método padrão para determinar a área de superfície interna é baseado na adsorção gasosa a baixas temperaturas, sendo por norma utilizada a adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, seguindo-se a aplicação da isotérmica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Desta forma, a área de superfície interna é designada como área de superfície BET (A_{BET}). A teoria de BET apoia-se no pressuposto da adsorção em multicamadas num adsorvente com superfícies energeticamente homogêneas sem que ocorram interações entre as moléculas de adsorvente (Seader e Henley, 2006).

Para além da área de superfície interna, a distribuição de tamanhos dos poros do adsorvente também apresenta relevância para a cinética de adsorção e para os estudos em equilíbrio. Desta forma, os poros podem ser classificados como macroporos (>50 nm), mesoporos (2-50 nm) ou microporos (<2 nm). Os macroporos e mesoporos têm especial importância na transferência de massa no interior do adsorvente, enquanto o volume de microporos determina a superfície interna e, posteriormente, a capacidade de adsorção. De um modo geral, a capacidade de adsorção é superior para maiores volumes de microporos.

2.3. Adsorção em descontínuo

Na adsorção em descontínuo, o adsorvente é misturado continuamente com o adsorvato contido num volume conhecido, sendo que o contacto é mantido durante um período de tempo pré-determinado, com o objetivo de reduzir a concentração do soluto de interesse até ao valor pretendido. Quando é promovida com o auxílio de agitação, a transferência de massa entre a fase fluida e a superfície externa dos poros do adsorvente, bem como a ligação do adsorvato aos sítios disponíveis na superfície do adsorvente são, geralmente, rápidas (Weber, 1972).

2.3.1. Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é fundamental para compreender aspetos como a facilidade de adsorção do composto de interesse e o tipo de adsorvente mais correto. Este estudo é fortemente influenciado pelas interações entre adsorvente e adsorvato e as suas respetivas propriedades, bem como pelas características da fase fluida, como por exemplo, o pH e a temperatura. Assim, o equilíbrio de adsorção é essencialmente definido pelas seguintes variáveis: concentração de adsorvato, quantidade adsorvida e temperatura. Para um sistema mono componente (apenas um soluto a ser adsorvido), a relação de equilíbrio pode ser descrita como a quantidade adsorvida em função da concentração de adsorvato e da temperatura, Eq. (2.1),

$$q_e = f(c_e, T) \quad (2.1)$$

em que, c_e (mg/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, T (°C) é a temperatura do sistema.

No entanto, a abordagem mais comum é manter a temperatura constante e expressar a relação de equilíbrio em função de c_e e q_e , referindo-se agora o equilíbrio como uma isotérmica de adsorção. As condições de equilíbrio são determinadas quando não existe variação no tempo da concentração no soluto e no adsorvente. Após atingido o equilíbrio, a concentração do adsorvato, c_e , é medida e a quantidade adsorvida, q_e , é calculada a partir do balanço de massa para um processo de adsorção em descontínuo, Eq. (2.2),

$$q_e = \frac{V_L}{m_i} (C_o - C_{eq}) \quad (2.2)$$

onde V_L (mL) é o volume de líquido em contacto com o sólido, m_i (g) é a massa de adsorvente e C_o (mg/L) é a concentração inicial da solução de adsorvato.

É importante referir que a Eq. (2.2) não é apenas válida para o equilíbrio, mas também para qualquer ponto do processo efetuando a generalização das variáveis q e c . De forma a determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio realizam-se testes cinéticos, onde são retiradas amostras em intervalos de tempo pré-determinados, para verificar a quantidade adsorvida.

2.3.2. Isotérmicas de adsorção

Para descrever o comportamento das isotérmicas dos processos de adsorção, as equações propostas por Langmuir e Freundlich são as mais usadas na literatura. Estes dois modelos representam isotérmicas de dois parâmetros e, portanto, são de fácil interpretação.

1. Modelo de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir tem subjacente os seguintes pressupostos (Haghi, 2010):

- As superfícies do adsorvente são homogéneas, sendo que todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo soluto;
- Não ocorrem interações entre as moléculas adsorvidas;
- Forma-se uma monocamada das moléculas adsorvidas.

Assim, o modelo de Langmuir é descrito pela Eq. (2.3),

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (2.3)$$

onde, q_m (mg/g) e K_L (L/mg) são os parâmetros da isotérmica e representam a capacidade máxima de adsorção na monocamada e uma constante relacionada com a energia de adsorção, respetivamente.

2. Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich é adequado para descrever a adsorção em superfícies heterogéneas e é descrito pela expressão da Eq. 2.4,

$$q = K_F C^n \quad (2.4)$$

em que, $K_F ((\text{mg/g})/(\text{L/mg})^{1/n})$ e n são os parâmetros da isotérmica e são constantes dependentes da temperatura e características de um determinado conjunto adsorvente/adsorvato. A constante n caracteriza o grau de heterogeneidade da superfície e determina a curvatura da isotérmica.

O modelo de Freundlich tem a grande desvantagem de só ajustar os dados experimentais de forma correta para concentrações de adsorvato moderadas (Worch, 2012). No entanto, estes dois modelos permitem expressar matematicamente os dados experimentais de forma a verificar a dependência da capacidade de adsorção em função da concentração.

3. Modelo de Langmuir-Freundlich

O comportamento das isotérmicas de adsorção pode ainda ser descrito por um modelo conjugado de Langmuir e Freundlich, que está indicado na Eq. (2.5). Neste caso, assume-se que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e o modelo representa isotérmicas de três parâmetros. Para concentrações de adsorvato baixas o modelo tende para o modelo da isotérmica de Freundlich. Em oposição, para concentração de adsorvato elevadas o modelo aproxima-se do modelo da isotérmica de Langmuir (Ayawei et al., 2017).

$$q = \frac{q_{mLF}(K_{LF}C)^{n_{LF}}}{(K_{LF}C)^{n_{LF}} + 1} \quad (2.5)$$

em que, q_{mLF} (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção para o modelo, K_{LF} (L/mg) é uma constante relacionada com a energia de adsorção e n_{LF} é o índice de heterogeneidade.

Na Figura 2.4 mostra-se as representações genéricas do comportamento assumido pelas isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

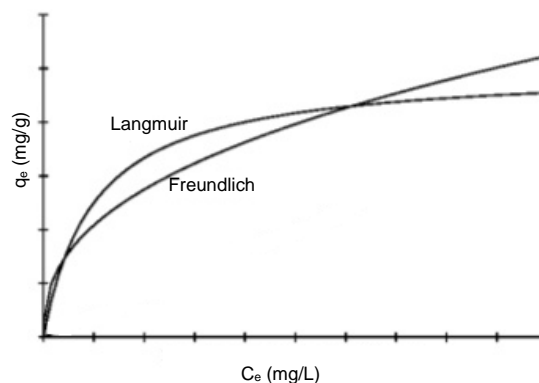


Figura 2.4 - Representação genérica para as isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

2.3.3. Modelos cinéticos

Como referido anteriormente, a adsorção ocorre em quatro passos consecutivos, sendo que existem modelos cinéticos que permitem descrever o comportamento do processo e compreender a influência do passo limitante.

1. *Modelo de pseudo-primeira ordem*: é descrito pela equação de Lagergreen (Eq. (2.6)) e tem implícitas algumas aproximações (Largitte e Pasquier, 2016):

- Não existem interações entre os íões do adsorvente;
- A capacidade máxima de adsorção corresponde a uma monocamada saturada de adsorvato na superfície do adsorvente;
- A concentração de adsorvato é considerada constante;
- A taxa de adsorção é descrita por uma equação de primeira ordem.

$$q(t) = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (2.6)$$

em que, q_e e $q(t)$ representam as quantidades de soluto adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respetivamente; k_1 é a constante de velocidade da adsorção (1/min).

2. *Modelo de pseudo-segunda ordem*: os pressupostos são semelhantes aos empregues para o modelo de pseudo-primeira ordem, com a exceção de que, neste caso, a taxa de adsorção é descrita por uma equação de segunda ordem, como representado na Eq. (2.7) (Largitte e Pasquier, 2016),

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.7)$$

onde, k_2 representa a constante de velocidade de segunda ordem da adsorção (g/mg min).

Neste caso, é ainda possível calcular a velocidade inicial de adsorção (h) em (mg/g min) através da Eq. (2.8).

$$h = K_2 q_e^2 \quad (2.8)$$

3. *Modelo de difusão intraparticular*: este modelo tem importância, uma vez que a difusão interna é determinística para a velocidade de adsorção. A Eq. (2.9) representa a cinética para este modelo, sendo que a interceção está relacionada com a transferência de massa através do filme que envolve as partículas de adsorvente (Tsibranska e Hristova, 2011),

$$q(t) = K_i t^{0,5} + I \quad (2.9)$$

onde, I (mg/g) é a interceção e K_i (mg/g min^{0,5}) é constante de velocidade para a difusão intraparticular.

Na Figura 2.5 encontram-se as representações genéricas do comportamento assumido pelos modelos cinéticos descritos anteriormente.

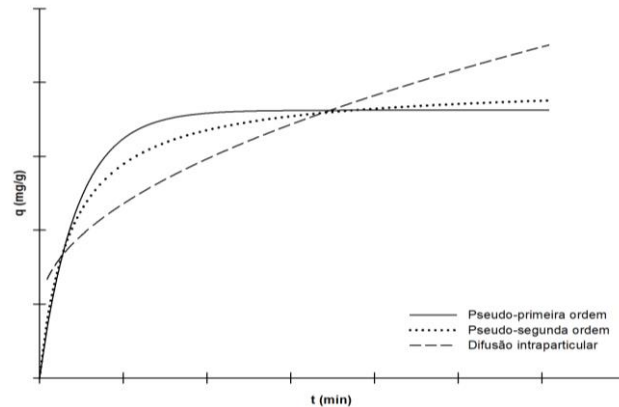


Figura 2.5 – Representação genérica para os modelos cinéticos (Adaptado de Zhang et al., 2014).

2.4. Adsorção em coluna de leito fixo

No caso da adsorção em coluna de leito fixo, as partículas de adsorvente são retidas no leito fixo e o fluido passa continuamente pelo leito até que o adsorvente se encontre saturado, deixando de ser eficiente para a separação pretendida. A nível industrial, recorre-se frequentemente a duas colunas em paralelo. Assim, enquanto ocorre a saturação da primeira coluna, a segunda está em regeneração e vice-versa (McCabe et al, 2005). Quando a adsorção ocorre em coluna, a taxa de adsorção é extremamente dependente da concentração de soluto na solução e o adsorvente está constantemente em contacto com solução fresca.

2.4.1. Curva de saturação

A utilização de uma coluna de leito fixo possibilita obter uma solução praticamente livre do soluto que se pretende remover antes do leito saturar. A dinâmica e a capacidade de saturação da coluna são possíveis de serem analisadas através das curvas de saturação (*breakthrough curves*). A curva de saturação (Figura 2.6) pode ser obtida através da monitorização da concentração de soluto à saída da coluna ao longo do tempo.

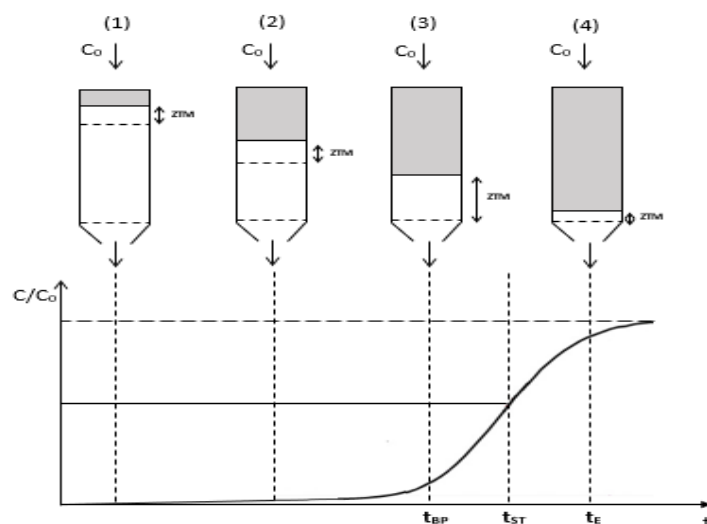


Figura 2.6 - Curva de saturação com destaque para diferentes tempos de operação (Adaptado de Seader e Henley, 2006).

A Figura 2.6 mostra o comportamento dinâmico de uma coluna de leito fixo aquando da introdução de um fluido descendente. Inicialmente o adsorvente está livre de adsorvato, no entanto à medida que o adsorvato é introduzido na coluna há a formação de uma zona de transferência de massa (MTZ).

Para os tempos de operação (1) e (2), a concentração à saída da coluna é praticamente zero, apesar de em (2) quase metade do leito já se encontrar saturado (zona a sombreado). Para o tempo de operação (3), o ponto de rutura (*break point*), t_{BP} , é atingido e a MTZ encontra-se na base da coluna. O t_{BP} é definido como o instante em que a concentração de soluto à saída da coluna é aproximadamente 1% da concentração de alimentação que se encontra constantemente a passar pela coluna. Caso a adsorção continue para $t > t_{BP}$, a concentração à saída irá aumentar rapidamente até atingir a concentração de alimentação, indicando assim a saturação do leito. O tempo para o qual a concentração à saída é 95% da concentração de alimentação designa-se como tempo de exaustão (t_E).

Outro parâmetro de relevância para o estudo da dinâmica da coluna é o tempo estequiométrico (t_{ST}) que representa o instante em que se obtém um degrau à saída da coluna. Na idealidade, quando este tempo é atingido, a concentração de soluto à saída aumenta de forma abrupta atingido a concentração da solução inicial e o processo de adsorção termina. Admitindo uma operação ideal, a curva da Figura 2.6 é substituída pela da Figura 2.7.

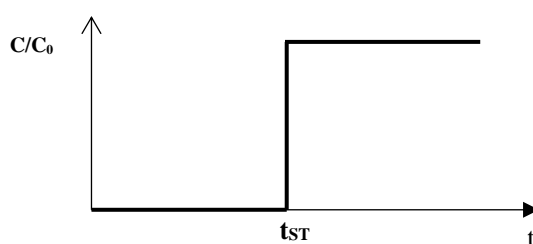


Figura 2.7 - Diagrama da curva de saturação para um sistema ideal (Adaptado de Seader e Henley (2006)).

Nesse período de operação, é possível realizar o balanço de massa à coluna tendo em conta ausências à transferência de massa e escoamento pistão, tal como descrito na Eq. (2.10),

$$QC_o t_{ST} = \varepsilon V C_o + (1 - \varepsilon)Vq + (1 - \varepsilon)\varepsilon_P VC_o \quad (2.10)$$

$$t_{ST} = \tau (1 + \xi) \quad (2.11)$$

em que, Q é o caudal volumétrico (mL/min), C_o (mg/L) é a concentração de alimentação, ε a porosidade interparticular, ε_P a porosidade intraparticular, V (m³) é o volume do leito, q (mg/g) é a capacidade de adsorção, τ (min) o tempo de residência (calculado pela Eq. (2.12)) e ξ o fator de capacidade (calculado pela Eq. (2.13)).

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{Q} \quad (2.12)$$

$$\xi = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q}{C_o} \rho_P + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \varepsilon_P \quad (2.13)$$

Em que, ρ_P (mg/mL) é a massa volúmica da partícula.

O tempo t_{ST} pode ser calculado a partir da curva de saturação, através da Eq. (2.14),

$$t_{ST} = \int_0^{t_E} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.14)$$

onde C (mg/L) é a concentração ao longo do tempo de operação.

Da curva de saturação, é possível determinar a fração de leito saturado no ponto de rutura (FLS) que representa a razão entre a quantidade de soluto adsorvida até ao ponto de rutura e a quantidade de adsorvato introduzida na alimentação, Eq. (2.15).

$$FLS = \frac{\int_0^{t_{BP}} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt}{\int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt} \quad (2.15)$$

A capacidade de adsorção (q em mg/g) atingida na coluna pode ser calculada pela Eq. (2.16),

$$q = \frac{m_i - m_{na}}{m_a} \quad (2.16)$$

em que, m_i (mg) é a massa de adsorvato alimentado à coluna e calculada pela Eq (2.17), m_{na} (mg) é a massa de adsorvato que não foi adsorvido obtida pela Eq. (2.18) e m_a (g) é a massa de adsorvente introduzida inicialmente na coluna.

$$m_i = Q C_0 t_f \quad (2.17)$$

A quantidade de massa que não é adsorvida é calculada com recurso à curva de saturação e corresponde à área abaixo desta.

$$m_{na} = Q \int_0^{t_f} C dt \quad (2.18)$$

2.4.2. Modelos empíricos de adsorção em leito fixo

Existem diversos modelos empíricos que descrevem as curvas de saturação experimentais e que permitem estimar parâmetros cinéticos relativamente à adsorção do soluto de interesse numa coluna de leito fixo. Neste trabalho foram selecionados três modelos: Yoon-Nelson, Thomas e Bohard-Adams (Arim et al., 2018).

1. Modelo de Bohard-Adams

O modelo de Bohard-Adams foi desenvolvido em 1920 e inicialmente concebido para gases, sendo posteriormente aplicado a líquidos através da substituição dos termos de pressão por termos de concentração. No entanto, para aplicar este modelo, assumiram-se alguns pressupostos como o facto de as concentrações utilizadas serem baixas e a velocidade de adsorção ser limitada por transferência de massa externa (Chendli e Ghribi, 2011). Assim, este modelo pode ser representado pela expressão presente na Eq. (2.19),

$$C(t) = C_0 \frac{\exp\left(k_{ba}C_0\left(t - \frac{H}{u_0}\right)\right)}{\exp\left(k_{ba}C_0\left(t - \frac{H}{u_0}\right)\right) + \exp\left(\frac{k_{ba}q_{ba}H\rho_P}{u_0}\right) - 1} \quad (2.19)$$

em que, k_{ba} (L/mg min) é a constante de velocidade de Bohard-Adams, q_{ba} (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção, H (cm) é a altura da coluna, u_0 (cm/min) é a velocidade superficial e ρ_P (g/cm³) a massa volúmica do adsorvente.

2. Modelo de Thomas

O modelo de Thomas foi desenvolvido em 1943 e baseia-se nas seguintes suposições (Khamidun e Fulazzaky, 2015):

- A dispersão radial e axial na coluna é desprezável;
- A fração de vazios na coluna é constante;

- As propriedades físicas do adsorvente e da fase fluida durante o processo de adsorção são semelhantes;
- O processo de adsorção apresenta condições isotérmicas e isobáricas;
- As resistências à difusão nos poros e à transferência de massa no filme são desprezáveis.

Este modelo é descrito pela Eq. (2.20),

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp\left(\frac{k_{th} q_{th} m}{Q} - k_{th} C_0 t\right)} \quad (2.20)$$

sendo, k_{th} (mL/mg min) a constante de velocidade de Thomas e q_{th} (mg/g) a capacidade máxima de adsorção do modelo de Thomas.

3. Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo foi desenvolvido em 1984 por Yoon e Nelson e, para além de ser matematicamente simples, não necessita de muito detalhe em relação às características do adsorvato, ao tipo de adsorvente e às propriedades físicas do leito de adsorção. Este modelo baseia-se no pressuposto de que a diminuição da probabilidade de adsorção das moléculas de adsorvato é proporcional à probabilidade de adsorção de adsorvato e de saturação do adsorvato no adsorvente (Khamidun e Fula-zzaky, 2015). Assim, o modelo de Yoon-Nelson pode ser descrito pela expressão presente na Eq. (2.21),

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp(k_{yn}(\tau_h - t))} \quad (2.21)$$

em que, k_{yn} (min^{-1}) é a constante de velocidade do modelo de Yoon-Nelson e τ_h (min) é o tempo requerido para saturar 50% do leito.

2.5. Casca de Ovo – Características e aplicações

A produção de resíduos é uma problemática em constante destaque atualmente, sendo que a sua gestão adequada tem sido um assunto prioritário para diversos países. Para além disso, pretende-se impulsionar a Economia Circular a nível europeu e, por isso, tenciona-se introduzir alterações do ponto de vista da vida útil de um produto. O plano de ação para implementar a Economia Circular tem como principal objetivo o reaproveitamento dos resíduos para produção de novos produtos, minimizando assim a elevada quantidade de resíduos e promovendo um desenvolvimento sustentável (Quina et al., 2016). A casca de ovo é um dos biomateriais inorgânicos mais comuns na natureza e tem um papel fundamental no processo de desenvolvimento e produção do ovo, representando

cerca de 11% do peso total deste (Baláz et al., 2015). A nível industrial, após removido o conteúdo de interesse do ovo, a ES é descartada e torna-se um resíduo muitas vezes direcionado para aterro.

A principal função da ES é atuar como barreira protetora contra a penetração de microrganismos no interior do ovo, sendo que é caracterizada como um material biocerâmico rico em cálcio (Ca). Globalmente, a casca é constituída por cinco camadas diferentes: a membrana, que inclui as membranas interna e externa, a camada mamilar, a camada paliçada, a camada vertical cristalina e a cutícula (Figura 2.8). Ao nível da composição, a ES tem como principais constituintes 94% de CaCO_3 , 4% de matéria orgânica, 1% de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e 1% de carbonato de magnésio (MgCO_3). Já as membranas contêm cerca de 60% de proteína, na sua grande maioria colagénio, sendo que a restante constituição são componentes inorgânicos, como o Ca. Estima-se que a ES contenha cerca de 7000-17000 poros, tornando-o assim um material de interesse para aplicar como adsorvente (Mittal et al., 2016).

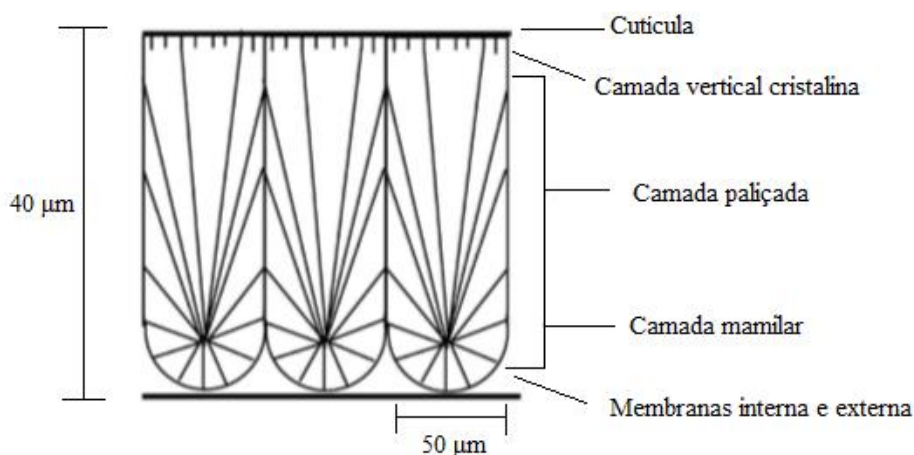


Figura 2.8 – Esquema das cinco camadas estruturais que constituem a ES (Adaptado de Lammie et al (2005)).

A problemática associada à produção excessiva de resíduos de ES tem aumentado devido ao crescimento da procura no mercado de novos produtos, como por exemplo, ovos líquidos. O setor dos ovos pode ser dividido em três níveis, sendo estes a produção, o mercado produtor e o mercado de consumo. Na Tabela 2.2 encontram-se sintetizados valores de produção anual de ovos para consumo em 2016 e 2017 para alguns países europeus. Para além disso, encontra-se ainda uma estimativa da produção de resíduos de ES considerando que esta constitui 11% do ovo, como referido anteriormente.

Tabela 2.2 - Produção de ovos para consumo e de resíduos de ES para países europeus em 2016 e 2017 (adaptado de European Commission: Agriculture and Rural Development (2017)).

País	Produção de ovos / ton		Produção de resíduo de ES / ton	
	2016	2017	2016	2017
França	875 000	914 000	96 250	100 540
Dinamarca	803 000	820 000	88 330	90 200
Itália	805 000	792 000	88 550	87 120
Espanha	759 000	723 500	83 490	79 585
Portugal	111 000	112 000	12 210	12 320
Reino Unido	673 000	691 500	74 030	76 065
Países da UE-28	6 393 170	6 394 520	703 248	703 397

Tendo em vista a elevada produção de ES, torna-se cada vez mais imperativa a sua reutilização. Existem diversas opções para valorização da ES, apresentadas de seguida na Figura 2.9 (Quina et al, 2016; Oliveira et al., 2012; Guru e Dash, 2014).

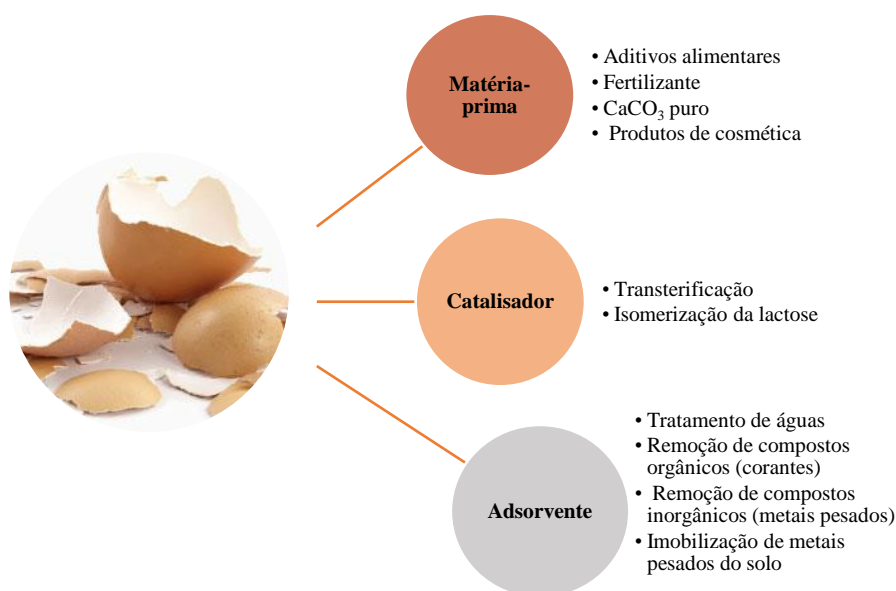


Figura 2.9 – Principais aplicações industriais da ES.

A utilização de ES em aditivos alimentares tem como principal vantagem o facto de esta ser uma fonte rica em Ca (em forma de CaCO_3) com reduzidos níveis de substâncias tóxicas. Para além disso, devido à elevada concentração de CaCO_3 , a ES torna-se também benéfica para controlar a acidificação dos solos, como agente de calagem e como fertilizante, uma vez que para valores de pH ácidos as concentrações de Ca no solo são baixas, originando um défice de produtividade. No caso dos produtos cosméticos, o principal interesse não reside na ES, mas sim nas suas membranas que são ricas em colagénio. O colagénio é uma proteína que dá estrutura, firmeza e elasticidade à pele, desta forma a membrana torna-se assim uma fonte aliciante para obtenção deste composto. Em relação ao CaCO_3 puro, este é recorrentemente utilizado na indústria papelreira, de forma a

conferir opacidade, brilho e resistência ao papel. Para obter o CaCO_3 de melhor qualidade é necessário por vezes realizar processos térmicos.

Outra das aplicações da ES é o uso como catalisador de baixo custo em diversas transformações químicas. A principal referência na literatura é a utilização como catalisador sólido no processo de transesterificação de óleos vegetais combinados com metanol para originar biodiesel. Para além disto, o CaCO_3 proveniente das ES é indicado como um bom catalisador no processo de isomerização da lactose permitindo a conversão de lactose em lactulose.

Por fim, o interesse da utilização da ES como adsorvente tem como ponto de partida o facto de se prever que esta, como é maioritariamente constituída por CaCO_3 , apresenta um comportamento semelhante ao de um adsorvente de calcite. Desta forma, diversos estudos têm sido realizados com o intuito de perceber a capacidade de adsorção das ES no tratamento de águas, como por exemplo para remoção de fósforo; na remoção de compostos orgânicos poluentes, tais como corantes; na remoção de compostos inorgânicos de efluentes, como por exemplo metais pesados; e na imobilização de metais do solo. Assim, tendo em conta os aspetos referentes às características da ES e a importância da recuperação de fósforo, considerou-se relevante a reutilização de casca de ovo como bioadsorvente para a adsorção de fósforo.

2.6. Pré-tratamentos ao adsorvente

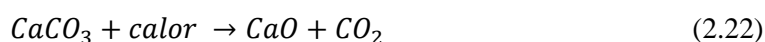
O adsorvente pode ser sujeito a tratamentos mecânico, térmico e químico de modo a melhorar as suas propriedades. Neste estudo foram considerados o mecânico e o térmico.

Pré-tratamento mecânico

O tratamento mecânico utilizado neste trabalho foi a moagem, de modo a atingir a granulometria pretendida. Este tratamento é de extrema importância uma vez que partículas com tamanho mais reduzido apresentam maior área de superfície por unidade de massa. Desta forma, sendo a adsorção um fenómeno de superfície, é expectável que o processo seja mais eficiente para partículas menores, visto que existe maior contacto entre o adsorvente e o adsorvato (Panagiotou et al., 2018). Para além disso, partículas com tamanho mais reduzida apresentam menor resistência à transferência de massa interna ao longo da superfície dos poros, o que torna a velocidade de adsorção mais rápida.

Pré-tratamento térmico

O tratamento térmico utilizado neste estudo foi a calcinação que consiste em submeter o material à ação do calor com o objetivo de modificar as suas características físicas e químicas. No caso da ES, como esta é maioritariamente constituída por CaCO_3 , quando sujeita a tratamento térmico, há a transformação de CaCO_3 em óxido de cálcio (CaO) com libertação de dióxido de carbono (CO_2), como representado na Eq. (2.22).



A calcinação do carbonato de cálcio é uma reação extremamente endotérmica necessitando de uma grande quantidade de energia para se processar.

A literatura menciona que para temperaturas de calcinação superiores, a formação de CaO é favorecida. Aquando da transformação do CaCO₃ em CaO, a amostra passa a apresentar um tom branco característico deste composto. Para além disto, *Panagiotou et al.* (2018) reportam que para valores mais elevados de temperatura de calcinação, a área de superfície da amostra aumenta. Isto pode ser consequência da redução no tamanho das partículas, bem como das possíveis transformações na superfície do material causadas pela calcinação. Desta forma, há a possibilidade de a capacidade de adsorção do material ser melhorada aplicando este tratamento térmico.

As modificações na amostra devido ao tratamento térmico a temperaturas inferiores a 780 °C podem ser provocadas pelas diferentes formas cristalinas do carbonato de cálcio. O carbonato de cálcio pode ser encontrado em três formas cristalinas diferentes: calcite (β -CaCO₃), aragonite (λ -CaCO₃) e vaterite (μ -CaCO₃). Destas, a calcite é a forma termicamente mais estável, seguida da aragonite e a vaterite que é a forma menos estável. A utilização de temperaturas de calcinação elevadas pode promover a modificação cristalina das fases do carbonato de cálcio (Maciejewski et al., 1994).

3. ESTADO DA ARTE

Tanto a escassez de fósforo, como a utilização de adsorventes de baixo custo são temáticas com notoriedade científica atualmente. Neste capítulo vão ser organizados alguns estudos, da literatura, de modo a compreender os aspetos mais relevantes do tema em análise.

3.1. Remoção de fósforo por processos de adsorção em descontínuo

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 são apresentados resultados de testes de adsorção em descontínuo para remoção de fósforo, com recurso a casca de ovo com/sem tratamento térmico, tratamento químico e para calcite, respetivamente. Os aspetos considerados evidenciam algumas características do adsorvente, da matriz aquosa, as variáveis consideradas nos estudos e as principais conclusões. As principais conclusões retiradas de todos os estudos realizados estão relacionadas com a capacidade de adsorção e com as percentagens de remoção máximas de adsorvato para diferentes condições processuais (concentração inicial de adsorvato, pH, entre outros). Todos os estudos analisados utilizam uma solução de KH_2PO_4 para realizar os testes de adsorção, o que se torna vantajoso para posterior termo de comparação, uma vez que todos os testes ao longo deste trabalho serão com essa mesma solução sintética.

Tabela 3.1 - Estudos de adsorção em descontínuo para casca de ovo (ES) e casca de ovo calcinada (CES).

Ref.	Adsorvente(s)		Matriz aquosa		Variáveis operatórias					Conclusões	
	Tipo	d_p /mm	Tipo	pH	T /°C	C_0 (mg P- PO_4 /L)	Dosagem (g/L)	pH inicial	T_{cal} /°C	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	RP_{Po_4} (%)
[1]	CES	0,420-0,149	KH_2PO_4	5,65	25 35 45	50 75 150 100 200	2 4 6 8 10	2 4 6 8 10	800	23,02 (200 mg/L, 10 g/L)	99,6% (200 mg/L, 10 g/L, 25 °C)
[2]	CES	< 1, 1-2, >2	KH_2PO_4	7	4 33 50	441 1120 294	5 20 25 40 50	-	900	97,32 (1120 mg/L)	98% (1120 mg/L, 25g/L, 3 °C)
[3]	CES	-	KH_2PO_4 Efluente real ($C_0=5,9$ mg P/L)	5 6,9	22	125 300 600	2 6 14	2 4 6 8 10	800	KH_2PO_4 26,48 (6 g/L, 300 mg/L)	KH_2PO_4 98% (300 mg/L, 6 g/L, 22 °C) <i>Efluente</i> 22,30 80% (5,9 mg P/L, 0,2 g/L)
[4]	ES	-	KH_2PO_4	-	20	25 50 100 150	-	-	-	5 (150 mg/L)	<90% para 25 mg/L (valores in- feriores para con- centrações mais elevadas)
[5]	ES	0,420	KH_2PO_4	7	10 25 45	3-30	1 10	2 4 6 8 10	-	1,74 (50 mg/L, 1 g/L)	-

d_p – diâmetro das partículas; [1] Köse e Kivanc, 2011; [2] Panagiotou et al., 2018; [3] Oliveira et al., 2015; [4] Smirnova et al., 2016; [5] Guo et al., 2017.

Como é possível verificar na Tabela 3.1, os estudos são realizados com adsorventes de granulometria reduzida (inferior a 1 mm), o que favorece a capacidade de adsorção, pela diminuição das resistências difusionais do adsorvato. *Panagiotou et al.* (2018) testou a capacidade de adsorção de partículas de CES com diâmetros inferiores a 1 mm, entre 1 e 2 mm e superiores a 2 mm. Para partículas com diâmetro inferior a 1 mm, observa-se uma percentagem de remoção de P-PO₄ superior a 90%, enquanto para os restantes diâmetros a remoção é de cerca de 60%. Para além disso, para as partículas de menor diâmetro (< 1 mm) a área de superfície específica obtida foi de 1,57 m²/g, enquanto que para as partículas de maior diâmetro (> 2mm) a área é 0,69 m²/g.

Uma das variáveis mais investigadas é o pH, uma vez que tem uma forte influência não só na valência do ião fosfato, mas também na carga elétrica da superfície de adsorvente. Contudo, *Köse e Kivanc* (2011) refere que nas condições testadas não existe qualquer interferência do pH na capacidade de remoção de P-PO₄ a partir de CES, dado que par uma gama de pH entre os 2 e os 10, as percentagens de remoção foram superiores a 99%.

Em termos de capacidade de adsorção, o valor mais baixo encontrado na literatura foi reportado por *Guo et al.* (2017), e é de 1,69 mg/g para 30 mg/L com uma dosagem de adsorvente de 1g/L. No entanto, este valor é obtido para a ES sem qualquer tipo de tratamento (térmico ou químico), o que é um indicador da fraca capacidade de adsorção da casca de ovo nestas condições. De um modo geral, a literatura refere que para CES, valores mais elevados de concentração inicial da solução de P-PO₄ originam remoções de P superiores. Para além disso, a temperatura de calcinação predominantemente utilizada nos diferentes estudos é de 800°C. Sendo que, alguns autores estudam a influência desta, enquanto outros se baseiam em estudos já existentes.

Na Tabela 3.2 são indicados alguns estudos em que foi testada a modificação química da ES com hidróxido de ferro e cloreto de alumínio. Apesar de se ter melhorado a capacidade de adsorção face à ES sem tratamento, ainda assim o valor máximo obtido foi de 19,10 mg/g.

Tabela 3.2 - Estudos de adsorção em descontínuo para ES com tratamento químico.

Ref.	Adsorvente(s)		Matriz aquosa		Variáveis operatórias					Conclusões	
	Tipo	d _p /mm	Tipo	pH	T /°C	C ₀ (mg P-PO ₄ /L)	Dosagem (g/L)	pH inicial	T _{cal} /°C	q _{máx} (mg/g)	RP _{PO₄} (%)
[6]	ES modificado com hidróxido de ferro	0,050-0,315	KH ₂ PO ₄	7	20	2	2,5	-	-	14,49	95% (60min, 30°C, 2,8 mg/L)
25					8	5			(7,5 g/L, 140 mg/L)		
35					14	7,5					
45					53	1				<90% (1 g/L, 14 mg/L, 45°C)	
					110	1,5					
						2					
[7]	ES modificada com cloreto de alumínio	0,149	KH ₂ PO ₄	7	10	3-30	1	2		19,10	-
25							4		(30 mg/L,		
40							6		1 g/L)		
							8				
							10				
[8]	ES modificada com cloreto de alumínio	0,149	KH ₂ PO ₄	6,12	25	0,5-200 mg /L	5-9 g/L	5	-	11,52 (50 mg/L)	99,06% (C (AlCl ₃) = 0,29 mol/L, pH 6,12 e 6,72 g/L de adsorvente)
30							6				
35					Concentração de		7				
40					AlCl ₃ ; 0,15-						
50					0,35 mol/L						

[6] Mezener e Bensmaili, 2009; [7] Guo et al., 2017; [8] Zhang et al., 2017.

Na Tabela 3.3 são indicados estudos que utilizaram calcite, nestes casos não foram indicadas as capacidades máximas de remoção. No entanto, as percentagens de remoção de P-PO₄ para estes casos foram de 60% e 95%.

Tabela 3.3 - Estudos de adsorção em descontínuo utilizando calcite como adsorvente.

Ref.	Adsorvente(s)		Matriz aquosa		Variáveis operatórias					Conclusões	
	Tipo	d _p /mm	Tipo	pH	T /°C	C ₀ (mg P-PO ₄ /L)	Dosagem (g/L)	pH inicial	T _{cal} /°C	q _{máx} (mg/g)	RP _{PO₄} (%)
[9]	Calcite 98,4% (m/m) de CaCO ₃	0,177-0,149	KH ₂ PO ₄	-	25	3000	20	3-13	-	-	60% (pH igual a 5)
[10]	Calcite 98,2% (m/m) de CaCO ₃	0,200	KH ₂ PO ₄ · 3H ₂ O	-	25	20, 60	10	7,6-12	-	-	88% e 95% para pH de 10,5 e 8,5, respectivamente 20 mgPO ₄ ³ /L

[9] Liu et al., 2012; [10] Karageorgiou et al., 2006.

Analisando todos os estudos apresentados anteriormente, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção oscila entre valores de 11,52 e 97,32 mg/g para a ES tratada termicamente e quimicamente. Contudo, estes valores estão extremamente dependentes das condições em que é realizado o estudo, especialmente da concentração inicial de P no sistema.

Em oposição a *Köse e Kivanc* (2011), os estudos de *Liu et al.* (2012) e *Karageorgiou et al.* (2006), sugerem que se conseguem remoções superiores em pH básico. De qualquer forma, é importante ter em consideração este parâmetro no decorrer dos estudos a realizar, visto que na literatura a sua influência no processo de adsorção ainda não está bem estabelecida. Apesar disso, a opção de controlar o pH inicial da solução de KH_2PO_4 para valores próximos do pH neutro (≈ 7) é tomada pela maioria dos autores.

3.2. Remoção de fósforo em processos de adsorção em coluna de leito fixo

O recurso a processos de adsorção em coluna de leito fixo tem particular relevância porque a nível industrial este modo operativo é o mais comum. Neste caso o adsorvente está continuamente em contacto com solução fresca, o que não acontece nos processos em descontinuo.

Na literatura não existem estudos detalhados sobre a utilização de casca de ovo para remoção de fósforo em coluna de leito fixo. No entanto, existem alguns estudos sobre a remoção de fósforo com alguns adsorventes de baixo custo, modelados através de modelos empíricos. Na Tabela 3.4 encontram-se resumidos alguns desses estudos.

Tabela 3.4 - Estudos de adsorção em coluna para remoção de fósforo.

Ref.	Adsorvente	Matriz aquosa		Condições			Modelo	Parâmetro	Ensaio					
		Tipo	pH	C_0 (mg P- PO_4/L)	Q (mL/min)	H (cm)			1	2	3			
[11]	Calcite	KH_2PO_4	6,5	100	1,56	70	Thomas	k_{th} (mL/mg min)	1,80	6,70	27,3			
					2,80									
					3,91									
					q_{th} (mg/g)							1,61	1,39	0,23
					R^2							0,93	0,94	0,96
					Yoon-Nelson							k_{YN} (min $^{-1}$)	0,02	0,09
τ_h (min)	28,50	13,70	1,60											
		R^2	0,93	0,92	0,91									
[12]	Solo vermelho	KH_2PO_4	7	15	0,15	15	Thomas	k_{th} (mL/mg min)	0,057	0,072	0,112			
					0,30									
					0,45									
					q_{th} (mg/g)							3,80	4,13	3,99
					R^2							0,99	0,99	0,99
					Yoon-Nelson							k_{YN} (min $^{-1}$)	0,075	0,085
τ_h (min)	69,97	53,23	46,11											
		R^2	0,99	0,99	0,98									
[13]	Resíduo alcalino (<50% CaO)	Efluente	1,7	150	3	25	Thomas	k_{th} (mL/mg min)	0,0004	0,0002				
				300										
				q_{th} (mg/g)							78,25	81,01		
		R^2	0,99	0,95										

[11] Khamidun e Fulazzaky, 2015; [12] Rout et al., 2014; [13] Yan et al., 2014.

Apesar dos sistemas terem pequenas dimensões (25 a 70 cm de altura), os modelos empíricos descrevem bem os resultados obtidos, com R^2 superiores a 0,90 atingindo em alguns casos 0,99. Nestes casos, os valores das capacidades máximas de adsorção dados pelo modelo de Thomas são

relativamente baixos, com exceção do estudo de *Yan et al.* (2014). No entanto, neste estudo o valor de pH usado é muito ácido e não há indicação de nenhuma alteração neste valor.

Através dos estudos de *Khamidun e Fulazzaky* (2015) e *Rout et al* (2014), é possível verificar que para valores de caudal mais elevados as constantes de velocidade dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson são superiores. Já o tempo para saturar 50% do leito (τ_h) é inferior para caudais mais elevados, como era expectável.

3.3. Características do material

Na Tabela 3.5 encontram-se resumidas algumas características da casca de ovo e da casca de ovo calcinada para outros estudos. Estes resultados permitirão posteriormente ser comparados com os obtidos para este trabalho.

Tabela 3.5 - Características da casca de ovo e da casca de ovo calcinada para outros estudos.

Ref	pH		pH _{ZPC}		OM (%)		Volume de poros ($\mu\text{L/g}$)		S _{BET} (m^2/g)	
	ES	CES*	ES	CES	ES	CES	ES	CES	ES	CES
[12]	8,30	-	-	-	6,30	-	-	-	-	-
[13]	8,30	-	-	-	6,30	-	1	-	0,12	-
[14]	-	-	-	-	-	-	1,5	5,4	5,10	19,32
[15]	-	-	-	-	-	-	1,3	-	4,00	-
[16]	8,65	9,11	6,65	7,88	5,50	1,23	-	-	1,15	1,81
[17]				6,25						
[18]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,30
[19]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,10
[20]	-	-	-	8,60	-	-	-	-	-	-
[21]	-	-	-	-	-	-	4-86		0,49-21,19	-

* Todas as características da CES são para amostras calcinadas a 800 °C

[12] Soares et al., 2015; [13] Soares et al, 2016; [14] Köse e Kivanc, 2011; [15] Oliveira et al., 2015; [16] Ghouti e Salih, 2018; [17] Bakka et al., 2016; [18] Panagiotou et al., 2018; [19] Mohadi et al., 2016; [20] Eletta et al., 2016; [21] Tsai et al., 2008.

Pela Tabela 3.5 verifica-se que o pH da ES e CES se situa entre 8 e 9. Para além disso, a área de superfície específica para os dois materiais é relativamente baixa, com exceção do valor obtido para o estudo de *Köse e Kivanc* (2011). Em relação à matéria orgânica (OM), a ES pode conter 5-6% principalmente se não existir remoção da membrana. Após calcinação, a OM pode ser totalmente removida, principalmente se a temperatura atingir valores elevados (>650 °C). Os valores de volume de poros e S_{BET} do estudo de *Tsai et al.* (2008) foram obtidos para uma gama extensa de materiais preparados em condições de moagem diferentes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado neste trabalho foi a casca de ovo obtida a nível doméstico. Inicialmente, a casca de ovo inclui também membranas, Figura 4.1 (a), mas para preparar o adsorvente a membrana externa foi removida (Figura 4.1 (b)). De seguida, o material foi lavado com água, seco ao ar e moído até uma granulometria entre 0,149 e 0,420 mm. Após este procedimento, o material foi lavado com água destilada diversas vezes até eliminar o máximo de impurezas, sendo posteriormente seco numa estufa a 105 °C durante 24 h e armazenado num reservatório fechado até à sua utilização.

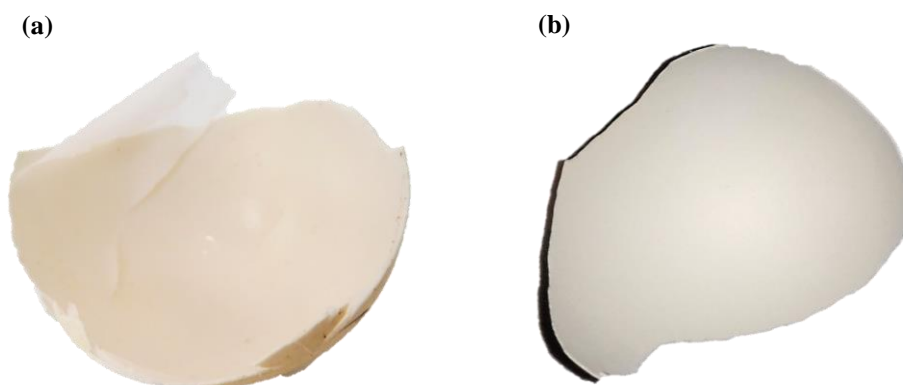


Figura 4.1 - Casca de ovo (a) com e (b) sem membrana externa.

4.1.2. Adsorvato

A fonte de fósforo utilizada neste estudo foi uma solução sintética de KH_2PO_4 . A solução-mãe foi preparada através da dissolução de KH_2PO_4 em água ultrapura, de modo a obter uma concentração de 1000 mg P- PO_4 /L. O pH original da solução é, neste caso, cerca de 5. Para o ajuste do pH para os valores pretendidos foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) ambas 1 M. O pH foi medido com um medidor Crison micropH 2002. Na Tabela I.1 do Anexo I encontram-se os principais dados de segurança dos reagentes utilizados.

4.2. Técnicas analíticas

4.2.1. Espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)

A espectroscopia de fluorescência de raio-X por dispersão em energia (EDXRF) é uma técnica analítica que permite determinar a composição química elementar de diferentes materiais em estado sólido ou líquido. Este é um método de análise rápido, preciso e que requer uma preparação da amostra simplificada.

O equipamento irradia com raio-X a amostra, provocando excitação dos elétrons e estes ao regressarem ao estado fundamental emitem fluorescência de raio-X, em valores de energia característicos de cada elemento. Através da medição da intensidade da energia emitida é possível determinar quais elementos estão presentes na amostra (análise qualitativa) e a sua quantidade (análise quantitativa), respetivamente (Brouwer, 2003). No presente trabalho, o equipamento de EDXRF Rigaku's ART foi utilizado para medir a concentração de P-PO₄ das amostras líquidas, através de uma curva de calibração entre 0 e 500 mg/L.

4.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM-EDS)

A morfologia do adsorvente foi analisada através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) que permite observar as superfícies dos sólidos, recorrendo a um feixe de elétrons com baixa energia (Ford et al, 2018). Para tal, utilizou-se o equipamento VEJA 3 SB da TESCA, com voltagem de 5,0 kV, utilizando sinais eletrónicos secundários e de retroespalhamento. A análise de SEM-EDS foi realizada com uma sonda acoplada ao microscópio para obter uma análise qualitativa sobre os principais elementos presentes na superfície do adsorvente. A sonda foi calibrada antes da análise.

4.2.3. Difração de raio-X (XRD)

A difração de raio-X (XRD) é uma técnica não-destrutiva muito utilizada para analisar sólidos com fases cristalinas (Rigaku, 2018). Esta técnica foi empregue para avaliar as fases minerais presentes na casca de ovo antes e após calcinação. O equipamento utilizado foi o PANalytical X'Pert PRO diffractometer que contém um ânodo de cobre (Cu) que emite radiação com comprimento de onda entre 1,541 e 1,544 Å. As medições foram realizadas com o equipamento a operar a 40 mA e 45 kV, sendo as leituras feitas na gama 10° a 80°, para uma gama 2-teta (2 θ) num suporte de amostra com rotação. A identificação de fases foi efetuada com recurso ao *software* Panalytical HighScore Plus 4.1 (usando o método de razão de intensidade (RIR) baseado em *Hubbard e Snyder (1988)*).

4.2.4. Termogravimetria e calorimetria de varrimento diferencial (TGA-DSC)

A utilização simultânea de TGA-DSC permite medir as perdas de massa (TGA) e o fluxo de energia (DSC) num material em função da temperatura ou do tempo numa atmosfera controlada. A informação obtida através de TGA-DSC permite distinguir entre processos endotérmicos e exotérmicos que têm associados ou não perdas de massa.

A análise de TGA-DSC foi realizada para a casca de ovo (ES), após moagem, com recurso ao equipamento TA Instruments, modelo Q600. Os ensaios foram realizados em atmosfera dinâmica de azoto (100 mL/min) num intervalo de temperatura entre 25 e 1000 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.5. Área de superfície específica

Para determinar a área de superfície específica, foi utilizado o equipamento Micromeritics Gemini 2380, com base no método BET. Este método permite determinar a área de superfície interna e externa específica através da quantidade de gás adsorvido (N₂). A análise da área BET foi determinada para a casca de ovo (ES) e casca de ovo calcinada a 700 °C (CES700).

4.2.6. Determinação do pH e pH do ponto de carga zero (pH_{ZPC}) das amostras

O pH das amostras de casca de ovo (ES) e casca de ovo calcinada a 700 °C (CES700) foi determinado colocando 3 g de amostra em contacto com 30 mL de água destilada (razão L/S de 10) durante 30 min num agitador a 100 rpm e 25 °C. De seguida, a amostra foi centrifugada e o pH do sobrenadante medido.

O ponto de carga zero corresponde ao pH em que a adsorção de iões de carga positiva ou negativa é igual, porque a carga da superfície do material é nula. Experimentalmente, o pH_{ZPC} é o ponto onde a curva de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ interceta o eixo das abcissas (Eletta et al., 2016). Para determinar o valor de pH_{ZPC} colocou-se 0,3 g de amostra em contacto com 30 mL de 0,01 M NaCl (razão L/S de 100). O pH inicial da solução foi ajustado de 3 a 10 com o auxílio de soluções de NaOH e HCl. De seguida, as amostras foram colocadas em agitação a 100 rpm e 25 °C durante 24h. Após este período de tempo, a amostra foi centrifugada e o pH final foi medido.

4.2.7. Análise da porosidade do leito

A determinação da porosidade do leito foi medida em duas fases:

- Preenchimento da coluna com as partículas de adsorvente e pesagem da coluna após o enchimento;
- Adição de querosene até perfazer a altura do leito, de modo a preencher os espaços entre as partículas, e posterior registo do peso da coluna.

A diferença entre a massa da coluna, antes e após a adição do querosene, pode ser transformada em volume, que corresponde ao volume de espaços vazios. Para tal, foi utilizada a densidade do querosene de $0,84 \text{ g/cm}^3$ (INCHEM, 1998). Assim, a porosidade do leito fixo, ε_b , foi pela Eq. (4.1),

$$\varepsilon_b = \frac{V_{\text{querosene}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.1)$$

4.3. Testes de adsorção em descontínuo

Os testes de adsorção em descontínuo foram realizados mantendo uma determinada quantidade de adsorvente em contacto com um volume conhecido de solução de adsorvato durante um período de tempo pré-determinado. Passado o tempo de contacto definido, o adsorvente é separado do adsorvato através de filtração com recurso a um filtro de poro $0,45 \mu\text{m}$. A concentração de P-PO₄ não adsorvida foi medida no filtrado, registando-se o pH final da solução. A concentração no líquido permitiu determinar a eficiência da adsorção em % de remoção de P-PO₄, $R(\text{P-PO}_4)$, através da Eq. (4.2),

$$R(\text{P-PO}_4)(\%) = \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

em que, c_0 e c_t (mg/L) são as concentrações inicial e no tempo t , respetivamente.

4.3.1. Seleção do adsorvente

Inicialmente foram efetuados ensaios preliminares para selecionar as condições mais favoráveis para preparar o adsorvente.

- *Tratamento térmico do adsorvente*

O tratamento térmico do adsorvente foi realizado em diferentes condições: secagem a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (ES105) e calcinação a 600 (CES600), 700 (CES700), 800 (CES800) e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (CES900). A calcinação foi realizada numa mufla durante 2 h, com recurso a cadinhos de porcelana contendo 2,5 g de amostra. Após esse período de tempo, foi avaliada a perda de massa devido à calcinação, Eq. (4.3),

$$\text{perda de massa } (\%) = \left(1 - \frac{m_{\text{calcificada}}}{m_{\text{inicial}}}\right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

onde $m_{\text{calcificada}}$ (g) é a massa após a calcinação e m_{inicial} (g) é a massa inicialmente colocada no cadinho.

- *Testes de equilíbrio a pH original*

Os testes de equilíbrio foram realizados durante 2 h em tubos de centrífuga, num banho térmico a 25°C e 100 rpm. Utilizou-se uma razão líquido/sólido (L/S) de 100 que consistiu em 0,3 g de sólido e 30 mL de líquido. A concentração inicial da solução de KH_2PO_4 foi de 100 mg P- PO_4 /L, pH 5 (pH original). As amostras foram filtradas antes de analisar o fosfato. Estes testes foram realizados em duplicado.

- *Perda de massa de adsorvente em função do pH*

Para avaliar a perda de massa do adsorvente em função do pH da solução realizaram-se testes de controlo de pH. Neste caso, o sólido foi colocado em suspensão com a água num copo com agitação magnética à temperatura ambiente. O valor do pH foi controlado ao longo do tempo (1 h), com recurso a soluções de NaOH e HCl 1 M. A razão L/S utilizada foi a mesma dos testes de equilíbrio, sendo que o pH foi mantido em 3, 5, 7, 9 e 11. As amostras testadas foram as calcinadas a 700 °C e 800 °C (CES700 e CES800).

A perda de massa de adsorvente foi determinada em termos de sólidos dissolvidos totais (SDT) e sólidos suspensos totais (SST). Os SST foram avaliados através da filtração da amostra e posterior secagem do filtro numa estufa a 105 °C *overnight*. Os filtros foram previamente secos na estufa. No caso dos SDT estes foram medidos através da adição de 10 mL de filtrado a um copo e posterior secagem na estufa a 105 °C.

- *Influência do pH na capacidade de remoção*

A influência do pH foi avaliada para as amostras CES600, CES700 e CES800 e os valores de pH inicial testados foram 5 (pH original), 7, 8, 9 e 11. As amostras estiveram em agitação durante 2 h num banho térmico a 25 °C e 100 rpm, em tubos de centrífuga, sendo a razão L/S de 100 mL/g. A concentração inicial foi de 100 mg P- PO_4 /L. Os testes foram realizados em duplicado.

4.3.2. Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção foram determinadas para diferentes concentrações iniciais de P- PO_4 (10, 25, 50, 100, 200, 350, 400, 500 e 600 mg P- PO_4 /L). Os ensaios foram realizados com o adsorvente CES700 num banho térmico a 25 °C e 100 rpm, durante 2 h, com uma razão L/S de 100 mL/g. O pH inicial das soluções utilizadas foi ajustado a 8 com o auxílio de soluções 1 M de NaOH e HCl. Os ensaios às diferentes concentrações foram realizados em triplicado.

4.3.3. Testes cinéticos

Os testes cinéticos foram realizados em paralelo com o adsorvente CES700, num banho térmico a 25 °C e 100 rpm ao longo de 2 h. A razão L/S foi de 100 mL/g e o pH inicial da solução de adsorvato foi ajustado a 8. Os tempos considerados nos estudos cinéticos: 15 s, 30 s, 45 s, 1 min, 2,5 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min e 60 min e 2 h. Os testes cinéticos foram efetuados para concentrações iniciais de adsorvato de 100, 200 e 350 mg P- PO_4 /L.

4.4. Estudos de adsorção em coluna

Os estudos em coluna foram efetuados à escala laboratorial numa coluna de vidro (D-46539 Dinslaken) posicionada verticalmente. O diâmetro interno da coluna é 15 mm e a altura 120 mm, sendo que esta é ajustável ao valor pretendido. No topo e na base da coluna existem dois filtros, de modo a evitar perdas de adsorvente. Com o auxílio de uma bomba peristáltica (Minipuls3-Gilson) introduziu-se no topo da coluna a alimentação num fluxo descendente. Após inserir o adsorvente na coluna, utilizou-se água ultrapura para saturar o leito, de forma a prevenir que ocorra escoamento preferencial. De seguida, foi alimentada a solução de KH_2PO_4 com o caudal pretendido. A Figura 4.2 mostra o esquema da coluna.

As amostras para análise foram recolhidas na base da coluna, em tempos pré-definidos. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente.

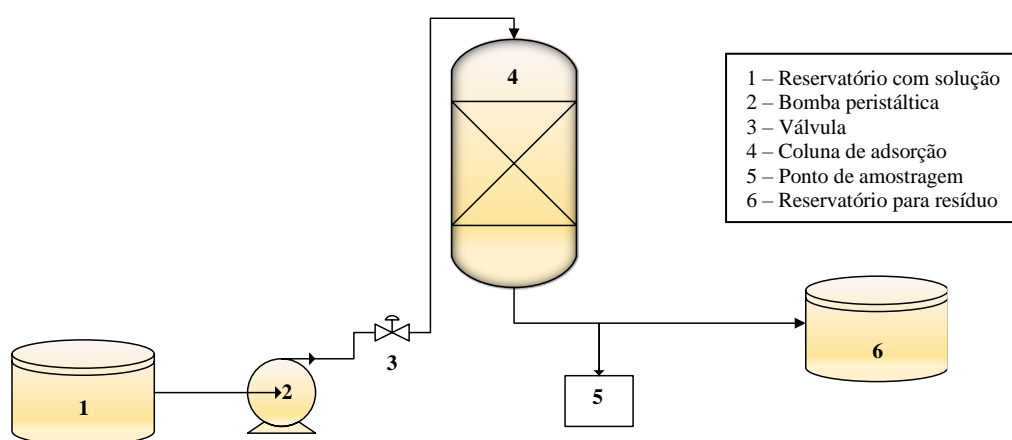


Figura 4.2 - Esquema das experiências em coluna.

Nos ensaios experimentais em coluna foram testadas duas variáveis: o caudal e a concentração da alimentação de adsorvato. A variável altura da coluna foi mantida constante ao longo de todos os ensaios. Na Tabela 4.1 encontram-se descritas as condições operatórias dos ensaios realizados.

Tabela 4.1 – Condições operacionais dos ensaios em coluna.

Ensaio	Q (mL/min)	u_0 (cm/min)	C_0 (mg P- PO_4 /L)	H (cm)
E1	10	5,66	100	5
E2	5	2,83	100	5
E3	5	2,83	350	5

4.5. Estudos de germinação de sementes

No presente trabalho foram realizados testes de germinação para avaliar o efeito do resíduo de casca de ovo após o contacto com fósforo na germinação de sementes. Os testes de germinação de sementes foram realizados com recurso a sementes de *Lepidium Sativum*, através da preparação de

matrizes sólidas e líquidas. A parte experimental foi adaptada de Baderna et al. (2015), sendo que todos os ensaios foram realizados em triplicado.

Os sólidos utilizados foram a ES, CES700 e CES700 após saturação com fósforo. Nestes ensaios, 5 g de cada amostra foram colocadas nas placas de Petri (9 cm de diâmetro) juntamente com 5 mL de água destilada. De seguida, colocou-se o papel de filtro sobre o sólido e 10 sementes de *Lepidium Sativum*. Os extratos líquidos testados foram a água destilada (branco) e uma solução de KH_2PO_4 com concentrações de 20 e 100 mg P- PO_4 /L. Nestes casos, o papel de filtro foi colocado nas placas de Petri e humedecido com 5 mL de cada solução. Por fim, as sementes de *Lepidium Sativum* foram colocadas no sobre o filtro.

As placas de Petri foram incubadas a 25 °C numa estufa, restringindo-se o acesso à luz. Os resultados em cada placa foram analisados ao fim de 48 e 72 h. Após este período de tempo, o número de sementes germinadas (N_{SG}) e o comprimento da sua raiz (L_{SG}) foram registados e comparados com os brancos. O índice de germinação (GI) foi calculado através das Eqs. (4.4), (4.5) e (4.6).

$$RSG = \frac{\bar{N}_{SG,i}}{\bar{N}_{SG,controlo}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

$$RRL = \frac{\bar{L}_{SG,i}}{\bar{L}_{SG,controlo}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

$$GI (\%) = \frac{RSG \cdot RRL}{100} \quad (4.6)$$

onde RSG é a germinação relativa das sementes; $\bar{N}_{SG,i}$ e $\bar{N}_{SG,controlo}$ são o número médio de sementes germinadas nas 3 placas e no controlo, respetivamente; RRL é o crescimento relativo da raiz; $\bar{L}_{SG,i}$ e $\bar{L}_{SG,controlo}$ são o comprimento médio da raiz das sementes germinadas nas 3 placas e no controlo, respetivamente; GI (%) é o índice de germinação.

Consoante o GI é possível classificar um extrato e, neste trabalho, também o material sólido, como indicado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Classificação do material conforme o índice de germinação (Adaptado de Trautmann e Krasny, 1997).

Índice de germinação (%)	Classificação
>100	A germinação e o crescimento da raiz são intensificados
100-80	Não existe inibição no crescimento da planta (a matriz não é fitotóxica)
80-60	Inibição intermédia no crescimento
60-40	Forte inibição no crescimento (matriz fitotóxica)
<40	Severa inibição no crescimento (matriz extremamente fitotóxica)

5. RESULTADOS

5.1. Seleção do adsorvente

A fim de determinar as condições de preparação do adsorvente mais adequadas para obter resultados promissores ao nível da capacidade de remoção de P-PO₄, foram realizados testes preliminares para analisar o efeito do tratamento térmico do adsorvente e do pH da solução aquosa.

5.1.1. Efeito do tratamento térmico no adsorvente

O adsorvente ES foi testado tal qual após secagem a 105 °C e após calcinação a diferentes temperaturas (600, 700, 800 e 900 °C). A Figura 5.1 mostra a aparência das amostras consideradas.

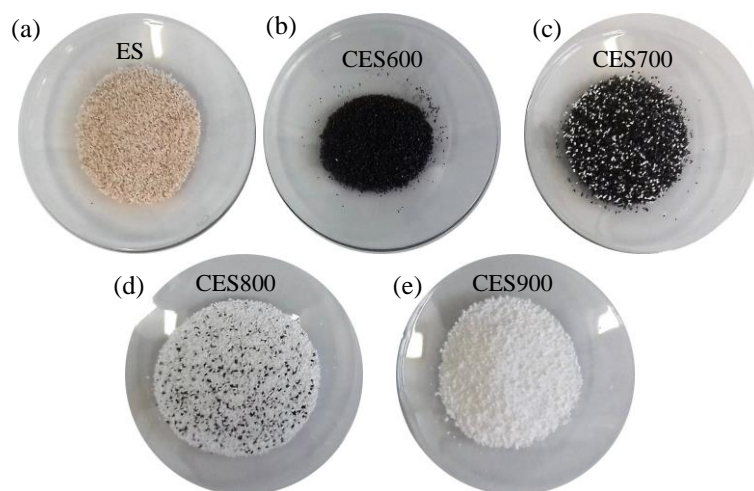


Figura 5.1 - Casca de ovo (a) após secagem a 105 °C; e depois da calcinação (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C e (e) 900 °C.

A Figura 5.1 mostra que a casca de ovo passa por uma variação de cores após a exposição à calcinação a temperaturas oxidantes. Para o caso da ES seca a 105 °C, após todo o processo de moagem, não se verifica nenhuma alteração da cor face à amostra “tal qual”. Contudo, a calcinação de 600 °C, converte a amostra num tom negro devido à carbonização da matéria orgânica que existe na casca de ovo (aproximadamente 4%). À medida que se aumenta a temperatura para 700 °C, Figura 5.1 c), começam a ser visíveis algumas partículas brancas conjuntamente com partículas pretas. O surgimento dessas partículas brancas deve-se à presença de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como posteriormente é confirmado na análise XRD. Quando a temperatura aumenta para 800 °C a cor predominante da amostra é o branco, apesar de ainda existirem algumas partículas negras, o que indica que se iniciou a transformação de CaCO_3 em CaO , mas ainda não de forma completa. Finalmente a 900 °C, Figura 5.1 e), a amostra torna-se completamente branca, ou seja, o material foi convertido a CaO (Cree e Rutter, 2015; Mohadi et al., 2016).

Para além da modificação notória da cor do material, também foi analisada a perda de massa e a capacidade de remoção de P-PO₄ com o material obtido às várias temperaturas de calcinação, Figura 5.2 (a) e (b), respetivamente.

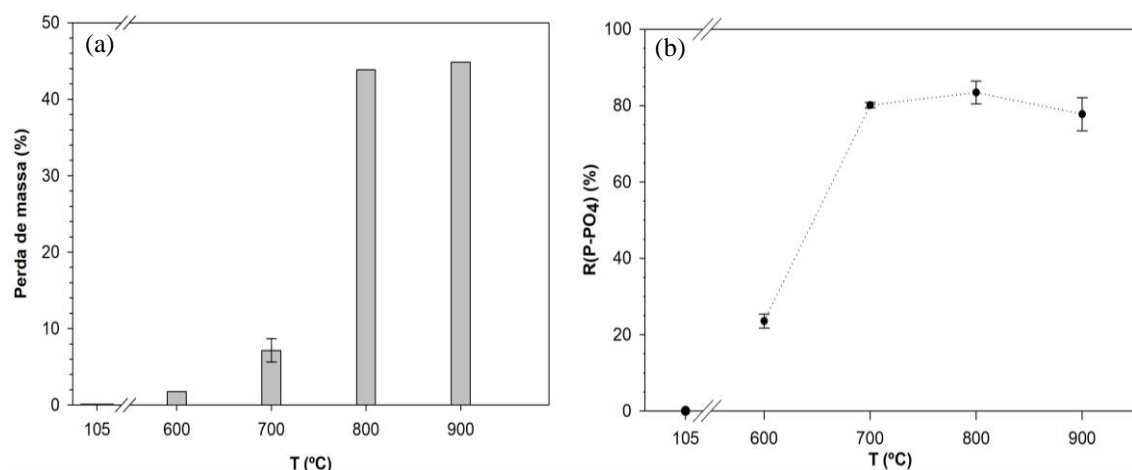


Figura 5.2 – Influência da temperatura na (a) perda de massa (%) do material e (b) remoção de P-PO₄ (%) (para C₀ = 100 mg P-PO₄/L, 10 g/L de adsorvente, 25 °C).

De acordo com a Figura 5.2 (a), a perda de massa de amostra aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, como era previsível. À temperatura de 600 °C verifica-se uma perda de 1,8% que pode ser consequência da eliminação de matéria orgânica que ocorre para temperaturas superiores a 100 °C. Quantidades pequenas de matéria orgânica fazem parte da ES e incluem a membrana interna, que não é facilmente removida por lavagem, e a cutícula. A 700 °C, a perda de massa aumenta para 7,1% devido ao início da decomposição de CaCO₃. Para 800 °C e 900 °C, a perda de massa de amostra torna-se significativa, atingindo 43,8 e 44,8%, respetivamente. Estes valores corroboram os resultados anteriormente apresentados em relação à cor das amostras, sendo que a perda de massa elevada é consequência da conversão quase completa ou completa de CaCO₃ em CaO e CO₂ (Eq. 2.22 dos Fundamentos Teóricos). Na Tabela 5.1 encontra-se resumida informação da literatura sobre a cor da amostra e a perda de massa em função da temperatura de calcinação.

Tabela 5.1 – Cor e perda de massa da amostra em função da temperatura calcinação.

Ref.	Temperatura de calcinação (°C)							
	600		700		800		900	
	Cor	ΔM (%)	Cor	ΔM (%)	Cor	ΔM (%)	Cor	ΔM (%)
Presente estudo	B	1,8	B + w	7,1	W + b	43,8	W	44,8
Cree e Rutter (2015)	B	≈ 2,0	LG	≈ 2,0	W	44,0	-	54,0
Mohadi et al. (2016)	B	< 5,0	B+LG	< 5,0	LG	26,0	W	46,0

B – Black, W – White, LG – Light gray, b – black particles, w – white particles, ΔM – perda de massa (%)

Em relação ao estudo da influência da temperatura de calcinação na % de remoção de P-PO₄, Figura 5.2 (b), foi possível verificar que o adsorvente não calcinado, seco a 105 °C, não tem capacidade de adsorção de P-PO₄. Em oposição, a amostra calcinada a 600 °C permite obter uma remoção de 23,5% de P-PO₄, correspondente a uma capacidade de remoção de 2,19 mg/g. As amostras calcinadas a 700, 800 e 900 °C, revelam que a quantidade removida de P-PO₄ é significativa, atingindo valores de 80,1, 83,4 e 77,7%, respetivamente. Nestes casos, a capacidades de remoção foi de 7,38, 7,71 e 7,24 mg/g para aquelas temperaturas.

De facto, *Panagiotou et al.* (2018), refere que amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas apresentam maiores áreas de superfície. Assim, uma vez que a adsorção é um fenómeno de superfície, é expectável que áreas de superfície mais elevadas tornem o processo de remoção mais eficiente. Contudo, os resultados da Figura 5.2 b), mostram que a calcinação a 900 °C não melhora a remoção de P-PO₄ face aos resultados a 800 °C. Na Tabela 5.2 comparam-se os resultados do presente estudo com outros autores em relação à remoção de P-PO₄ em função do material calcinado a diferentes temperaturas de calcinação.

Tabela 5.2 – Remoção de P-PO₄ (%) em função da temperatura calcinação para outros estudos.

Ref.	Remoção de P-PO ₄ (%)			
	CES600	CES700	CES800	CES900
Presente estudo	23,5	80,1	83,4	77,7
Panagiotou et al. (2016)	> 60,0	70,0	-	95,0
Köse e Kivanc (2011)	66,9	-	< 80	99,6

5.1.2. Efeito do pH na estabilidade do adsorvente

Uma das propriedades fundamentais de um adsorvente é a sua estabilidade estrutural em ambientes químicos mais ou menos agressivos. De facto, os resultados dos testes em descontínuo, discutidos na secção 5.1.1, mostraram que a capacidade de remoção de P-PO₄ é semelhante para os adsorventes calcinados a 700 e 800 °C. De forma a perceber a influência do pH da solução na estabilidade do adsorvente, foram realizados ensaios a diferentes pH, em que se mediam os sólidos dissolvidos totais (TDS). Na Figura 5.3 estão representados os TDS em função do pH.

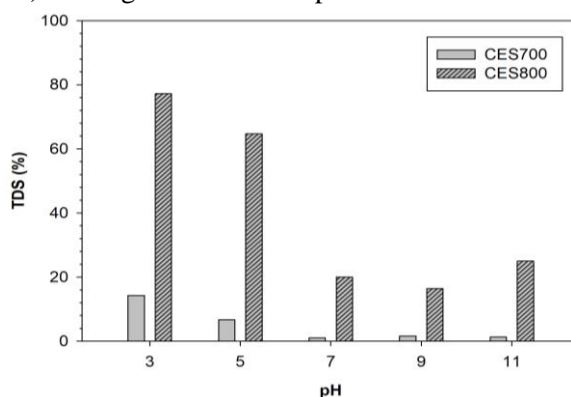
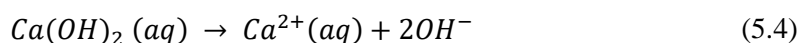
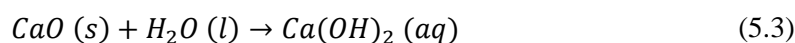
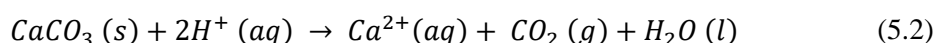
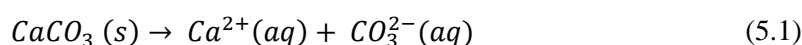
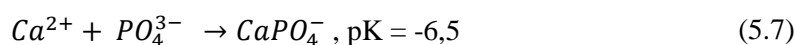
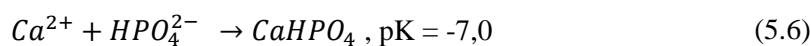
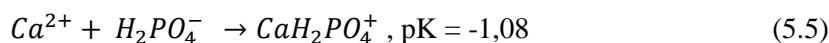


Figura 5.3 - Perda de massa quantificada como TDS (%) em função do pH da solução para o adsorvente obtido a diferentes temperaturas de calcinação.

A Figura 5.3 mostra que o pH pode ter um efeito determinante na estabilidade do adsorvente. Assim, pode verificar-se que existe maior perda de adsorvente por dissolução para valores de pH ácidos. De facto, as amostras de ES calcinadas a 700 e 800 °C são maioritariamente constituídas por CaCO_3 e CaO , respetivamente. Para pH ácido, a estabilidade da estrutura cristalina do CaCO_3 diminui e este tende a dissolver-se em iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} , Eqs. (5.1) e (5.2). No entanto, o CaO é mais solúvel em água do que o CaCO_3 (1,19 g/L e 0,019 g/L, respetivamente), o que justifica que ocorra maior perda de adsorvente calcinado a 800 °C (PubChem, 2018). Para além disso, o CaO em contacto com água origina Ca(OH)_2 , Eq. (5.3), que apresenta uma solubilidade de 1,73 g/L (ChemicalBook, 2017).



Integrando esta informação com o fósforo, dependendo do valor do pH, a especiação do fósforo tem o comportamento indicado na Figura 2.2. Assim, no intervalo de pH 3 e 5 a espécie dominante é o H_2PO_4^- ; já no intervalo entre 7 e 10 a espécie dominante é o HPO_4^- ; a partir de pH 11 a espécie dominante é o PO_4^{3-} . Assim, se ocorrer a dissolução do adsorvente, as interações entre o Ca^{2+} e os aniões mencionados anteriores podem ser descritas pelas Eqs. (5.5) a (5.7) (Liu et al., 2012; Karageorgiou et al., 2016).



Desta forma, para pH ácidos a presença de Ca^{2+} e H_2PO_4^- em solução permite a precipitação de $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ e, portanto, há remoção de P- PO_4 por fenómenos de precipitação. As reações descritas nas Eqs. (5.3) e (5.4) podem também ter contribuído para o aparecimento de fenómenos de precipitação conjuntamente com a adsorção.

5.1.3. Efeito do pH inicial na capacidade de remoção

A influência do pH no processo de adsorção é um parâmetro que requer especial atenção, de forma a compreender dois aspetos essenciais: qual a sua contribuição para a capacidade de remoção e qual a variação de pH na solução após o contacto com o adsorvente.

Como se destacou nos resultados anteriores, para valores de pH muito ácidos o CES800 tem tendência a ter muitas perdas em termos de TDS, portanto este estudo foi conduzido para pH acima

de 7. Para além disso, apesar de nos primeiros testes de equilíbrio se ter verificado que o CES600 apresenta uma capacidade de remoção muito baixa para pH 5, voltou a testar-se essa amostra para pH superiores para averiguar se a tendência se mantinha.

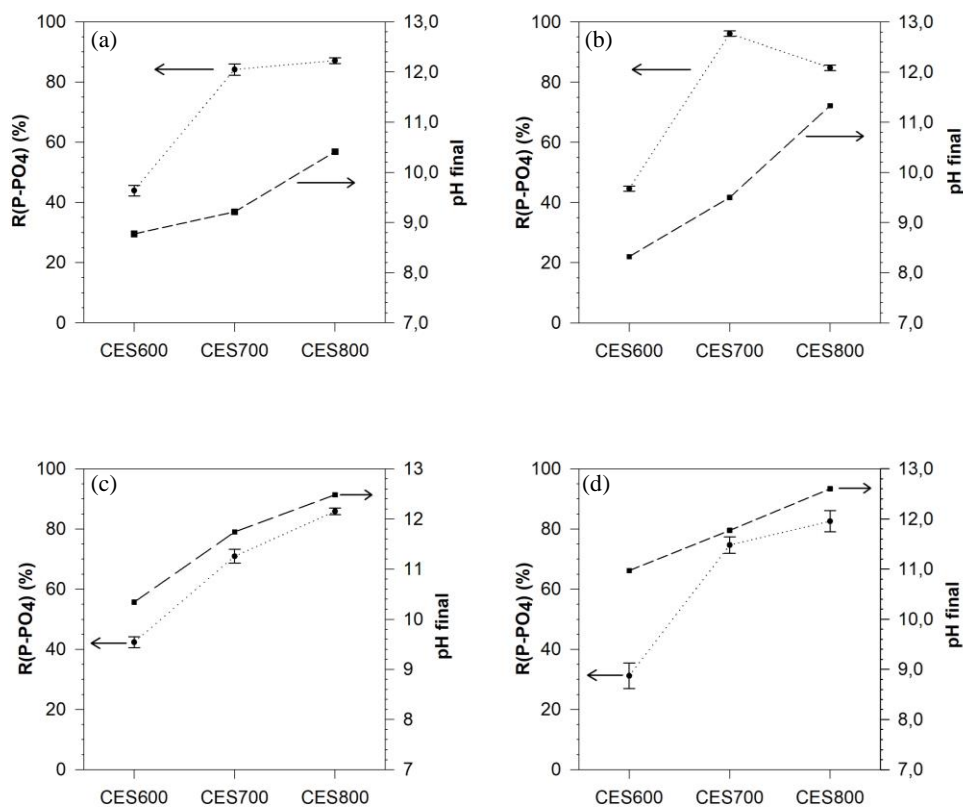


Figura 5.4 – Eficiência de remoção de P-PO₄ para os materiais CES600, CES700 e CES800 para: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9; d) pH 11

A Figura 5.4 mostra que o CES600 apresenta valores de remoção de P-PO₄ reduzidos comparativamente aos CES700 e CES800. Estes resultados corroboram os anteriormente obtidos para o caso de pH 5, apesar de que os pH neutro e básico promovem melhores remoções, próximas de 40%. Ainda assim, o CES600 é o material que provoca menores variações de pH. Isto pode ser consequência de na sua constituição apenas existir CaCO₃ que apresenta um pH próximo dos 9 (PubChem, 2018).

Com exceção de pH 8, Figura 5.4 b), o CES800 apresenta remoções superiores ao CES700. Para pH 8, o CES700 permitiu obter uma remoção de P-PO₄ máxima de 96,1%, o que corresponde a uma capacidade de remoção de 8,97 mg/g. Para além disso, a variação de pH (Δ pH) neste caso foi de 1,5. Para CES800, Δ pH abrange uma gama entre 1,6 e 3,5, sendo que o menor correspondente a pH 11. As remoções para o CES800 as remoções foram sempre superiores a 80%.

Face a estes resultados, o adsorvente escolhido para prosseguir com os restantes estudos foi o CES700. De facto, foi possível concluir que:

- A remoção de P-PO₄ com o CES700 é próxima à observada para CES800. No entanto, a perda de massa na calcinação é bastante discrepante, 7,1 para 43,8%, respetivamente. Apesar de o CES800 apresentar valores promissores em termos de remoção, os custos energéticos provavelmente não justificam este tipo de calcinação.
- A perda de massa quantificada como TDS é muito superior para o CES800 do que para o CES700 aquando do contacto com soluções a diferentes valores de pH. Este facto é sempre uma característica indesejável para um adsorvente.
- A influência do pH da solução mostrou que, apesar de o CES800 apresentar maiores remoções do que o CES700, as variações de pH são inferiores para o CES700. Este facto é relevante porque a descarga de efluentes deve garantir pH na gama de 5 a 9 (FAO, 2002). Como tal, quanto mais próximo desse valor for o pH final da solução, mais fácil é a possibilidade de descartar o efluente líquido onde o adsorvente seja aplicado.

Assim, os restantes testes serão realizados com CES700 e com pH inicial 8.

5.2. Caracterização do adsorvente

Na Tabela 5.3 são apresentadas algumas propriedades determinadas para a casca de ovo seca a 105 °C e calcinada a 700 °C.

Tabela 5.3 – Propriedades físicas da casca de ovo seca a 105 °C e calcinada a 700 °C.

Mate- rial	d ₀ (mm)	ε _b	pH	pH _{zpc}	TDS (g/L)	OM (%)	S _{BET} (m ² /g)	Volume de poros (μL/g)
ES	0,420-0,149	0,52	8,27	6,79	0,40	1,77	2,57	4,8
CES700	0,420-0,149	0,52	9,84	8,43	1,40	n.a	1,82	3,0

d₀ – gama de partículas considerada; ε_b – porosidade *bulk*; TDS – sólidos dissolvidos totais; OM – matéria orgânica; n.a – não se aplica;

Na Figura 5.5 é possível observar a variação de pH do material em suspensão em função do pH inicial que permite determinar o pH do ponto de carga zero.

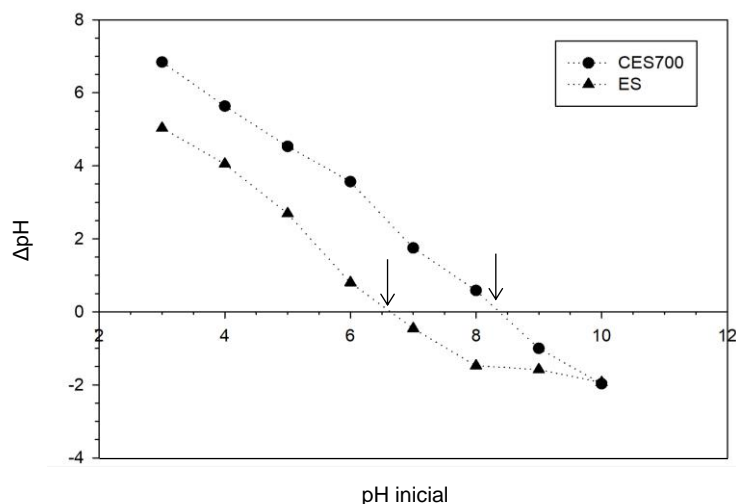


Figura 5.5 - pH do ponto de carga zero para a CES700 e ES.

Através da Figura 5.5 é possível retirar o valor do pH_{ZPC} para os dois materiais. Tanto estes valores como os de pH são concordantes com os encontrados na literatura para este tipo de materiais (Soares et al., 2015; Ghouti e Salih, 2018; Eletta et al, 2016; Bakka et al., 2016). Para o caso do pH_{ZPC} , a superfície do adsorvente tem carga positiva quando $pH < pH_{ZPC}$, e negativa se $pH > pH_{ZPC}$. Assim, a adsorção de aniões é favorecida a pH inferiores a pH_{ZPC} (Bhaumik et al., 2012). Tal como referido anteriormente, o pH usado ao longo dos testes de adsorção foi 8, como este é inferior a pH_{ZPC} pode-se admitir que este pH é indicado para adsorver P- PO_4 na superfície do adsorvente com mais eficiência. A partir do valor determinado para os TDS pode concluir-se que a ES é praticamente insolúvel, aumentando ligeiramente para a CES.

Os valores de S_{BET} obtidos para ES e CES são sensivelmente da mesma ordem de grandeza, ou seja, a calcinação a 700 °C não alterou significativamente a área específica dos materiais. Estes valores encontram-se dentro das gamas reportadas na literatura (ver Tabela 3.5 do Capítulo 3).

Na Figura 5.6 é possível observar as isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 para a ES e a CES700, podendo concluir-se que a isotérmica é do Tipo II, que é característica de sólidos não porosos ou com macroporos (Thommes et al., 2014).

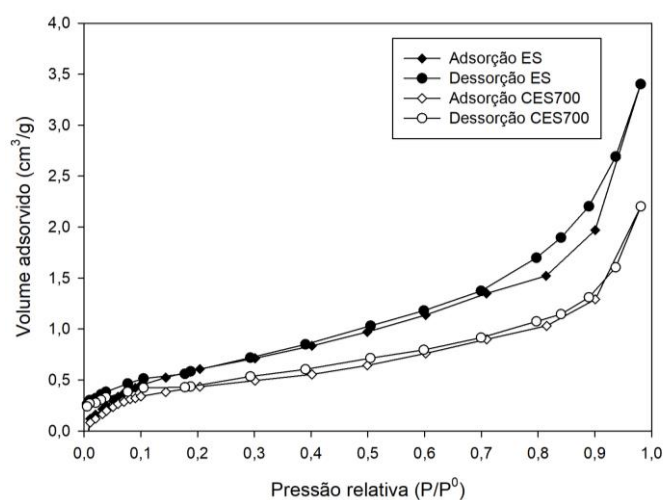


Figura 5.6 - Isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 para a ES e a CES700.

De facto, o volume de poros neste material é muito reduzido, encontrando-se, no entanto, na gama reportada na literatura (4-86 $\mu\text{L/g}$). Importa salientar que os macroporos característicos da casca de ovo original (com dimensões entre 200 e 400 nm (Guru e Dash,2014)) não estarão contabilizados na análise, uma vez que a amostra analisada foi moída para uma granulometria muito reduzida.

Com recurso à microscopia eletrónica de varrimento foi possível observar a morfologia do adsorvente e avaliar a modificação na sua superfície antes e depois da adsorção. Na Figura 5.7 (a) e (b) pode ver-se a superfície do adsorvente CES700 antes e após o contacto com a solução de fosfato, respetivamente.

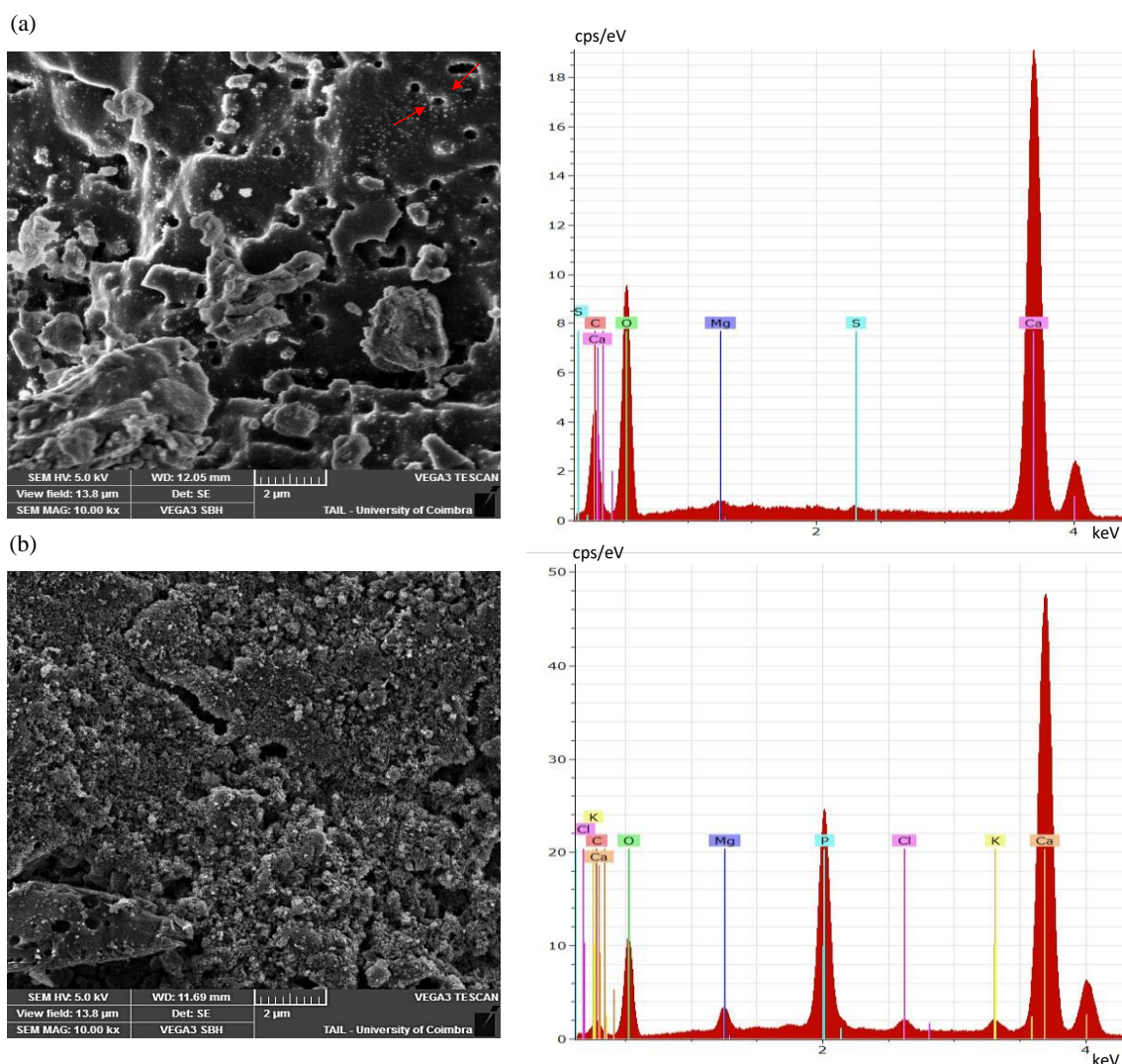


Figura 5.7 – Imagens de SEM com ampliação de 10000x e espectro dos elementos do CES700: (a) Casca de ovo calcinada a 700 °C; (b) Casca de ovo calcinada a 700 °C após contacto com solução de fosfato.

A imagem de SEM ao CES700 mostra que o material tem diversos poros bem visíveis à semelhança da casca de ovo natural. Estes poros são essenciais para que ocorra transpiração e trocas gasosas através da casca, que são necessárias para que ocorra o desenvolvimento do embrião (Mittal

et al., 2016). De acordo com a literatura, o nº de poros é cerca de 62 poros/cm² com um diâmetro de cerca de 200-400 nm (Scala et al., 2000; Guru e Dash, 2014).

Após o contacto com a solução de fósforo a superfície do adsorvente sofre modificações na textura. Esta modificação está relacionada com as interações do sólido com a solução, havendo uma dissolução parcial, formação de eventuais precipitados e desgaste mecânico da superfície devido à agitação. Deve notar que, em geral, as propriedades dos adsorventes devem desejavelmente manter-se estáveis ao longo da utilização.

Complementarmente ao SEM, efetuou-se uma análise por espectroscopia de raio-X por dispersão em energia, para obter uma análise qualitativa e quantitativa dos principais elementos presentes na superfície do adsorvente. Como expectável, os principais elementos que constituem a CES700 são o carbono, oxigénio e cálcio, representando cerca de 14,9, 57,1 e 27,6% (m/m) desta, respetivamente. Para além disso, foi possível identificar também enxofre e magnésio, com 0,09 e 0,23% (m/m), respetivamente. Em relação ao espectro obtido para a CES700 após a adsorção, foram identificados três novos elementos, sendo estes o fósforo, o potássio e o cloro. O aparecimento do elemento fósforo confirma o fenómeno de adsorção. A presença de potássio está relacionada com o facto de a solução de adsorvato ter sido preparada a partir de KH₂PO₄.

Através da difração de raio-X (XRD) foi possível identificar as principais fases da ES sem tratamento térmico e após tratamento térmico a 700 °C, como apresentado na Figura 5.8 (a) e (b), respetivamente.

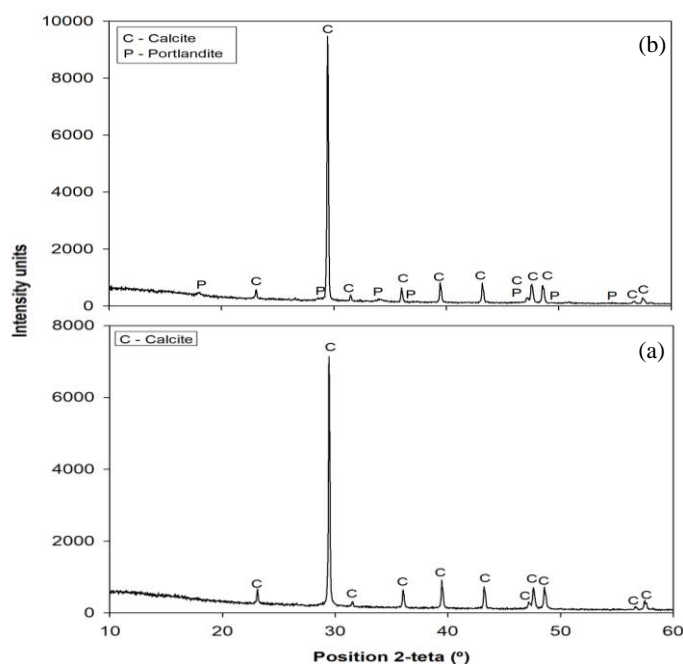


Figura 5.8 – Análise XRD para a casca de ovo (a) seca a 105 °C e (b) calcinada a 700 °C.

A Figura 5.8 (a) torna evidente que a única fase cristalina identificada na ES seca a 105 °C é o CaCO₃ (100% m/m). Este resultado era o esperado, uma vez que é o componente maioritário da casca de ovo (Quina et al., 2017; Köse e Kivanc, 2011). Os picos de maior intensidade ocorrem para ângulos 2θ de 29,46° e 39,46°. A Figura 5.8 (b) mostra que a fase cristalina dominante no

CES700 continua a ser o CaCO_3 , constituindo 98,2% (m/m) da amostra, com os picos de maior intensidade a serem os mesmos. No entanto, neste caso, surge uma segunda fase que foi identificada como sendo portlandite (Ca(OH)_2), constituindo apenas 1,8% (m/m) da amostra. Os picos de Ca(OH)_2 apresentam intensidades muito reduzidas, comparativamente aos picos de CaCO_3 . Apesar disso, o aparecimento desta fase justifica a mudança de cor, em algumas partículas, no adsorvente calcinado a 700 °C. O pico de portlandite registado com maior intensidade surge para um ângulo 2θ de 17,95°. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Panagiotou et al, 2018; Mohadi et al., 2016; Cree e Rutter, 2015).

Adicionalmente, a análise TGA-DSC permitiu obter os resultados da Figura 5.9 a) e b), fazendo variar a temperatura desde 25 até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

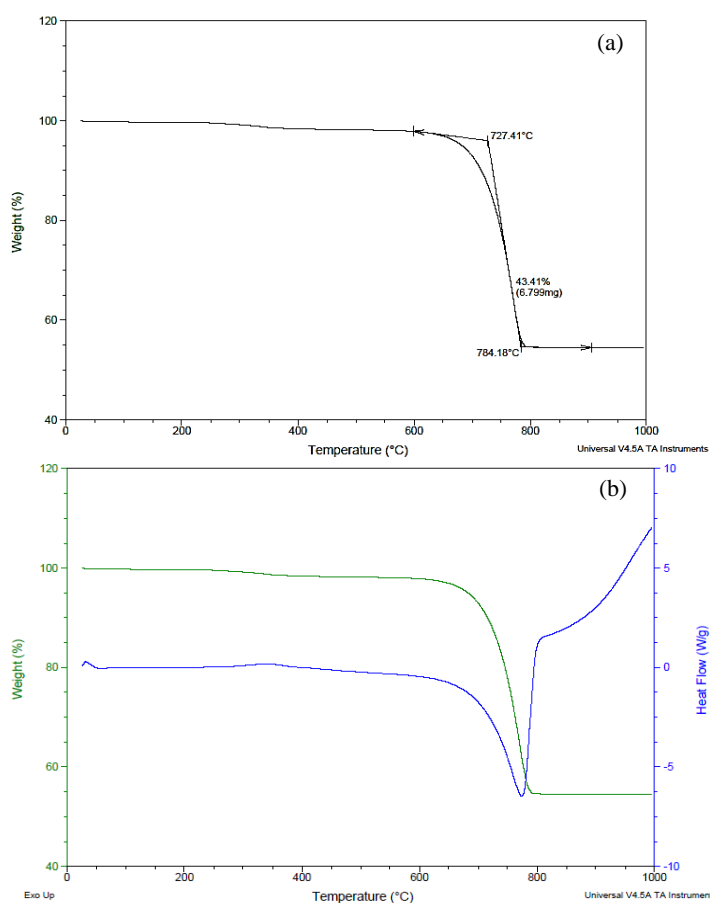


Figura 5.9 – Curvas (a) TGA e (b) TGA-DSC obtidas em atmosfera de azoto (100 mL/min) num intervalo de temperatura entre 25 e 1000 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

A Figura 5.9 a) mostra que a variação de massa decorre de modo muito suave até a proximidade dos 700 °C. Na verdade, a perda de massa até 600 °C foi de apenas 2,1%, e corresponde à matéria orgânica. Quando a temperatura atinge os 700 °C, a perda de massa é de apenas 7%. De facto, é possível verificar que ocorre uma perda de massa de 43,4%, quando a temperatura atinge 784 °C, que corresponde à decomposição térmica do CaCO_3 , formando-se CO_2 e CaO , conforme descrito na Eq. (2.22). Após os 800 °C, a massa permanece constante, o que é indicativo da completa decomposição térmica. Assim, é possível concluir que a 700 °C ainda não existe formação

significativa de CaO, comprovando o facto de este composto não ter sido detetado na análise XRD (podendo estar abaixo do limite de deteção ou em fase amorfa). Todas as perdas de massa mencionadas são concordantes com as obtidas aquando da calcinação na mufla (ver Tabela 5.1 do presente capítulo).

A Figura 5.9 b) evidencia que a decomposição do CaCO_3 corresponde a uma transformação endotérmica (Cree e Rutter, 2015).

A partir deste ponto do trabalho, como o material já está selecionado e devidamente caracterizado, quando se fizer referência a CES corresponde à casca de ovo calcinada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (anteriormente designada por CES700).

5.3. Estudos de adsorção em descontínuo

Após a seleção do tipo de adsorvente mais adequado para a remoção de P-PO_4 de soluções aquosas, realizam-se alguns estudos de adsorção em descontínuo. Primeiramente, estudou-se a influência da concentração inicial de adsorvato e da dose de adsorvente. De seguida, foi determinada a isotérmica de adsorção, que foi modelada com recurso a equações comuns de modo a determinar os parâmetros característicos. Finalmente, foram realizados estudos cinéticos.

5.3.1. Influência da concentração inicial de adsorvato e da dosagem de adsorvente

Para além do pH da solução, a concentração inicial de adsorvato e a dose de adsorvente são fatores com relevância no processo de adsorção. A Figura 5.10 (a) e (b) mostra a influência destes fatores. No caso do efeito da concentração inicial de adsorvato, manteve-se a razão L/S em 100 mL/g (ou seja, 10 g/L). Para o estudo do efeito da dose de adsorvente manteve-se a concentração inicial de adsorvato em $600\text{ mg P-PO}_4/\text{L}$.

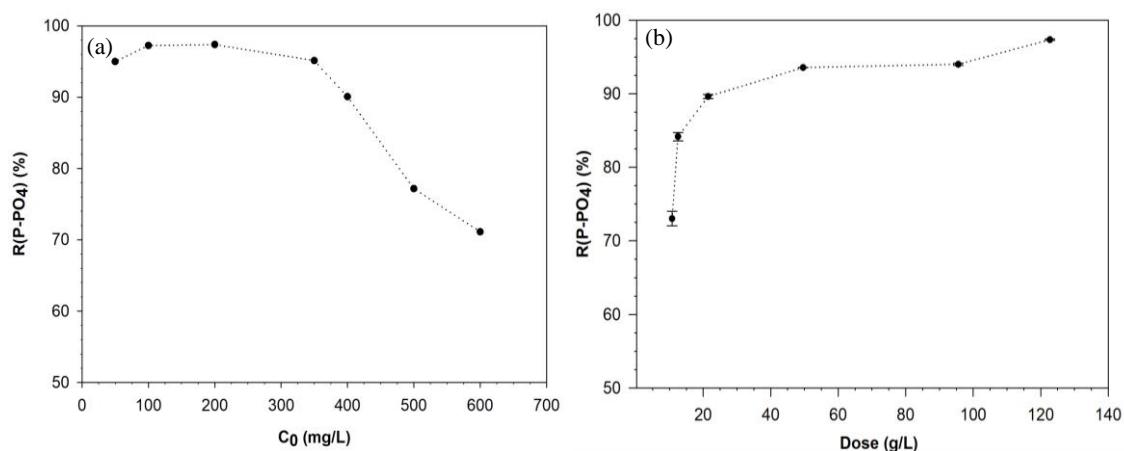


Figura 5.10 – Influência da (a) concentração inicial de adsorvato para uma dose de 10 g/L de adsorvente; (b) dose de adsorvente na capacidade de remoção de P-PO_4 , para $C_0 = 600\text{ mg P-PO}_4/\text{L}$.

A Figura 5.10 (a) mostra que concentrações iniciais de adsorvato baixas originam maiores remoções de P-PO₄ em termos de percentagem. Na gama de 50 a 350 mg/L observa-se um patamar onde há uma estabilização da remoção, acima dos 95%. Contudo, a partir de 350 até 600 mg/L há um decréscimo na remoção de P-PO₄ de 95,1 para 71,1%. Köse e Kivanc (2011) e Smirnova et al. (2016), obtiveram resultados semelhantes, indicando que para uma dose de 10 g/L, valores mais baixos de concentração apresentam melhores remoções (superiores a 90%).

Adicionalmente, os resultados da Figura 5.10 (b) comprovam que para uma concentração inicial de 600 mg/L, para uma dose de 10 g/L, a remoção de P-PO₄ é de 73,0% (valor semelhante ao apresentado anteriormente). À medida que se aumenta a dosagem de adsorvente, há um aumento na remoção de P-PO₄, sendo que para doses superiores a 30 g/L a eficiência de remoção já é praticamente igual (< 93,5%) ao valor máximo de remoção de 97,3% obtido para 122 g/L.

Globalmente, pode-se concluir que para obter remoções de P-PO₄ elevadas para concentrações de solução de adsorvato superiores a 200 mg/L é necessário aumentar a dose de adsorvente, para garantir que existem sítios ativos do adsorvente disponíveis.

5.3.2. Isotérmica de adsorção

A Figura 5.11 mostra a isotérmica de adsorção e os ajustes previstos pelos modelos das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich que foram realizados com recurso ao *software* SigmaPlot. O estudo da isotérmica de adsorção foi realizado conforme a metodologia descrita no Capítulo 4. No entanto, também se obtiveram dados experimentais, alterando a dose de adsorvente, mas os resultados foram semelhantes. Na Tabela 5.4 é possível encontrar os parâmetros característicos de cada modelo testado para descrever os dados de equilíbrio, bem como os coeficientes de determinação para cada caso.

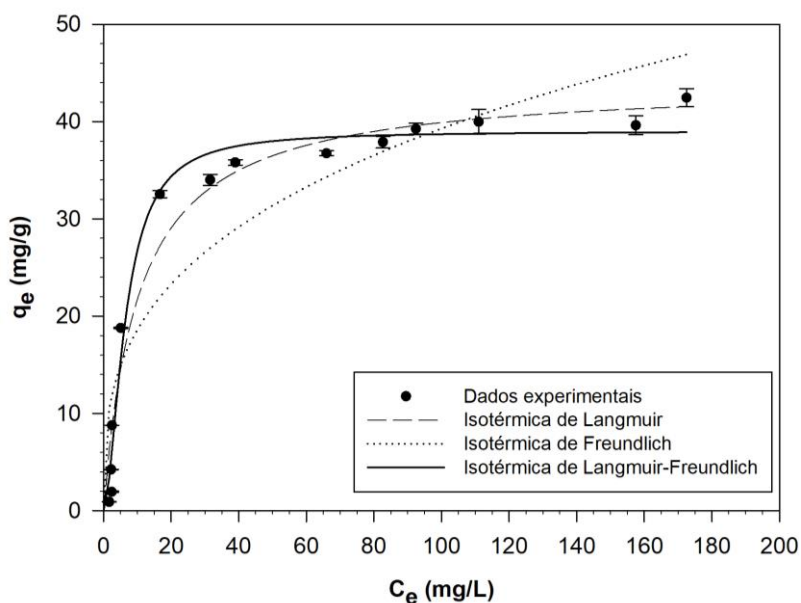


Figura 5.11 – Isotérmica de equilíbrio a 25 °C e ajuste de modelos de previsão.

Tabela 5.4 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

Isotérmicas	Constantes do modelo			R ²
	Langmuir	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	
	44,010	0,097	0,959	
Freundlich	K _F [(mg/g)/(L/mg) ^{1/n}]	n		
	8,786	0,325	0,839	
Langmuir-Freundlich	q _{m, LF} (mg/g)	K _{LF} (L/mg)	n _{LF}	
	39,016	0,155	0,568	
			0,979	

Com base na Figura 5.11 e na Tabela 5.4, depreende-se que o modelo da isotérmica de Langmuir-Freundlich é o que melhor descreve os dados experimentais, sendo a isotérmica de Langmuir também aceitável neste caso. Em oposição, o modelo de Freundlich não é adequado para o sistema em análise, dado que o coeficiente de determinação é relativamente baixo (0,8390).

Pela curvatura dos dados experimentais e da isotérmica de Langmuir-Freundlich, constata-se que a isotérmica é do tipo favorável. Para além disso, as constantes n e n_{LF} , que caracterizam o grau de heterogeneidade da superfície, apresentam valores inferiores a 1, o que é característico das isotérmicas favorável. Estas constantes assumem valores inferiores a 1 quando os materiais são heterogéneos (Worch, 2012).

De acordo com a isotérmica de Langmuir-Freundlich a capacidade máxima de adsorção é de 39,02 mg/g. Experimentalmente, a capacidade máxima de adsorção medida foi de 42,45 mg/g (ponto experimental para 600 mg P-PO₄/L). Pela isotérmica de Langmuir a capacidade máxima de adsorção prevista é de 44,01 mg/g.

5.3.3. Estudos cinéticos

Os testes em descontínuo foram anteriormente realizados tiveram uma duração de 2 h, no pressuposto de este tempo permitir atingir condições de equilíbrio. Contudo, a realização de estudos cinéticos é sempre importante para determinar o tempo para se atingir o estado estacionário. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular foram ajustados aos resultados experimentais através do *software* SigmaPlot, com o objetivo de determinar qual o mecanismo que controla a adsorção. Na Figura 5.12 mostram-se os dados experimentais, juntamente com dos ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Na Tabela 5.5 estão resumidos os parâmetros determinados para os três modelos cinéticos.

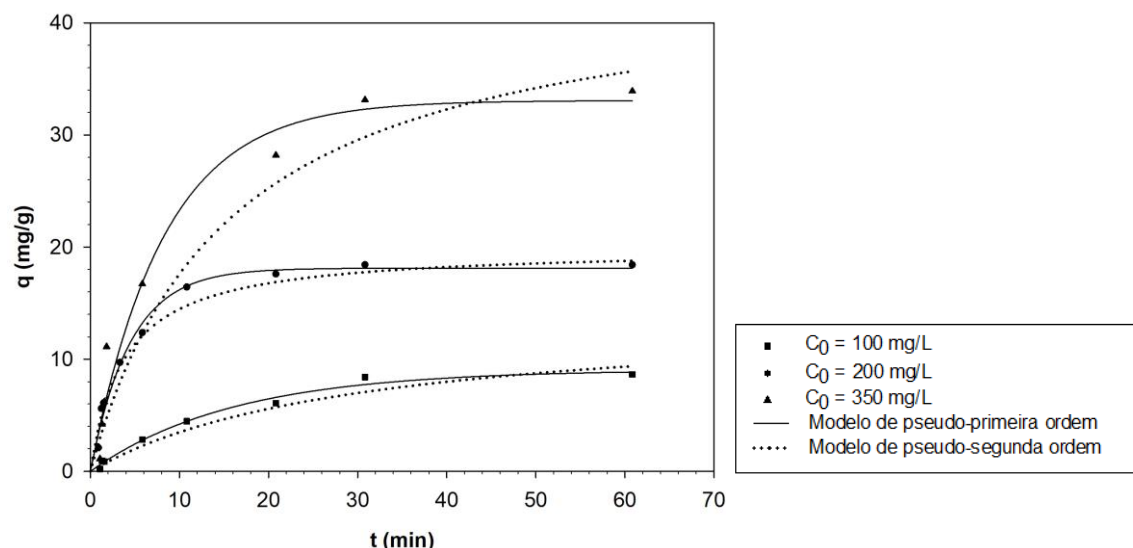


Figura 5.12 – Estudo cinético para diferentes concentrações e ajuste através de modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (25 °C)

Tabela 5.5 – Parâmetros obtidos para os três modelos cinéticos.

C_0 (mg/L)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			Modelo cinético de pseudo-segunda ordem				Modelo de difusão intraparticular		
	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	h (mg/g min)	R^2	k_{in} [(mg/g)/min ^{0.5}]	I (mg/g)	R^2
100	0,063	9,060	0,988	0,002	14,064	0,4550	0,618	1,347	0,503	0,938
200	0,224	18,119	0,984	0,013	19,943	5,250	0,993	2,316	4,463	0,762
350	0,122	33,067	0,971	0,001	44,717	2,799	0,767	4,946	1,268	0,893

A análise da Figura 5.12 evidencia que a cinética de adsorção é bastante rápida, dado que ao fim de 30 min de contacto entre adsorvente e adsorvato o equilíbrio já é atingido, sendo praticamente igual aos valores obtidos após 60 min. Assim, foi possível confirmar que o tempo de realização dos ensaios anteriores garantiu condições de equilíbrio.

Através dos valores dos coeficientes de determinação obtidos para os diferentes modelos cinéticos pode-se concluir que o processo de adsorção é descrito por uma cinética de pseudo-primeira ordem. De facto, apesar de para o caso da concentração inicial da solução de adsorvato ser 200 mg P-PO₄/L o coeficiente do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ser ligeiramente superior, o mesmo não acontece para as outras concentrações. Para as restantes concentrações, o modelo de pseudo-segunda ordem não descreve a cinética de adsorção, como se pode comprovar pelos baixos valores do coeficiente de determinação. Para além disso, o modelo de difusão intraparticular não ajusta corretamente os resultados de nenhum dos ensaios.

Analisando agora os parâmetros relativos ao modelo de pseudo-primeira ordem constata-se que os valores obtidos para a capacidade máxima de adsorção são em muito semelhantes aos obtidos para a isotérmica de adsorção. Como se pode verificar pela Tabela 5.6 os valores são muito próximos, com erros relativos inferiores a 4%.

Tabela 5.6 – Capacidades máximas de adsorção obtidas pela isotérmica e nos estudos cinéticos.

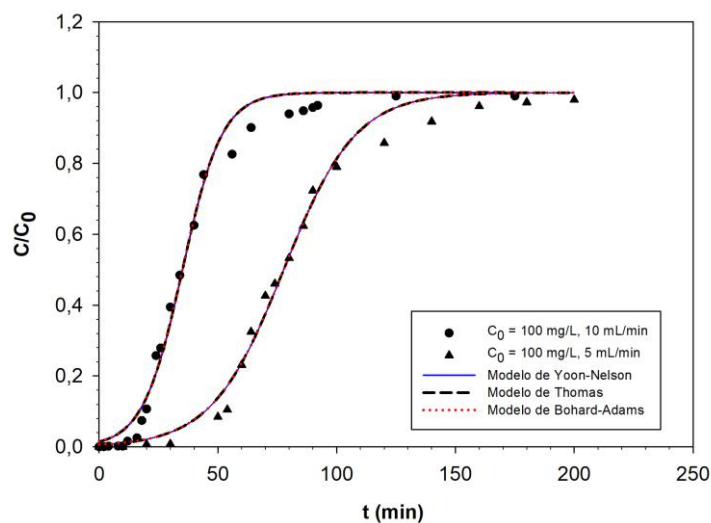
C (mg P-PO ₄ /L)	q _e isotérmica (mg/g)	q _e cinética (mg/g)	Erro relativo (%)
100	8,78	9,06	3,09
200	18,79	18,12	3,57
350	32,53	33,07	1,66

5.4. Estudos de adsorção em coluna de leito fixo

Para complementar os testes realizados em descontínuo, foram realizados alguns ensaios em coluna de leito fixo, por ser este o modo operatório com maior aplicação a nível industrial. Neste caso, foram avaliadas duas variáveis: a velocidade superficial de escoamento do fluido e a concentração da solução de alimentação.

5.4.1. Influência da velocidade superficial na curva de saturação

Considerando que a área transversal da coluna é uniforme, então a velocidade superficial do fluido através do leito fixo é diretamente proporcional ao caudal volumétrico global que atravessa a coluna (Taty-Costodes et al., 2005). Assim, a influência da velocidade superficial na adsorção de P-PO₄ foi estudada variando o caudal da alimentação entre 5 e 10 mL/min, ou seja, velocidades superficiais de 2,83 cm/min e 5,66 cm/min, respetivamente. Este primeiro estudo corresponde aos ensaios E1 e E2 referidos na Tabela 4.1 do Capítulo 4. A Figura 5.13 ilustra a influência deste parâmetro em função do tempo de contacto entre adsorvente e adsorvato, mantendo a altura do leito e a concentração inicial de solução de adsorvato constantes. Para além disso, os dados experimentais foram modelados por três modelos empíricos, através do *software* SigmaPlot, frequentemente utilizados para descrever a adsorção em leito fixo: modelos de Yoon-Nelson, Thomas e Bohard-Adams.

**Figura 5.13** – Curvas de saturação experimentais e ajuste através de modelos empíricos para diferentes velocidades superficiais.

Comparando os dois ensaios experimentais pode-se observar que o adsorvente satura mais rapidamente para caudais de entrada mais elevados, ou seja, para velocidades superficiais mais elevadas. Isto deve-se ao facto de que para caudais mais elevados o adsorvente entra em contacto com maior quantidade de adsorvato por unidade de tempo, requerendo assim menor tempo de contacto para saturar. Estas curvas de saturação foram analisadas de modo a calcular parâmetros relevantes neste tipo de operação, Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Condições experimentais e parâmetros de caracterização do processo para os ensaios 1 e 2.

Ensaio	Q (mL/min)	u_0 (cm/min)	τ (min)	H (cm)	C_0 (mg/L)	t_{BP} (min)	t_E (min)	t_{st} (min)	q_{coluna} (mg/g)	$q_{des.}$ (mg/g)	FLS	ξ	Δt_{ads} (min)
E1	10	5,66	0,46	5	98,7	11,0	86,3	37,2	6,90	8,78	0,21	76,56	75,3
E2	5	2,83	0,91	5	97,4	40,6	141,4	85,2	7,07	8,78	0,40	79,42	100,8

O tempo t_{st} é fortemente afetado pela velocidade superficial, sendo que aumenta 2,3 vezes quando a velocidade superficial é reduzida para metade. Para além disso, também o t_E e o t_{BP} são superiores no caso do caudal menor. Neste caso, como se observa na Figura 5.13, o t_{BP} ($C = 0,01C_0$) corresponde a 11 min, enquanto no caso do caudal menor este tempo é de 40,6 min.

Para os dois ensaios não existe grande discrepância nos valores obtidos para a capacidade de adsorção, concluindo-se assim que a alteração na velocidade superficial não apresenta uma influência significativa nesse parâmetro quando se mantém a concentração inicial de adsorvato constante. Por outro lado, os valores da capacidade de adsorção para os testes em coluna também não divergem dos valores anteriormente obtidos para os testes em descontínuo, o que valida o recurso a processos de adsorção em coluna de leito fixo para as condições referidas. Outro dos parâmetros que não sofre grandes alterações com a mudança no valor da velocidade superficial é o fator de capacidade, sendo que isto também é consequência do facto de este ser dependente da capacidade de adsorção que praticamente não sofre alterações entre ensaios.

Relativamente à FLS esta é menor quando a velocidade superficial é maior, apresentando uma diferença significativa para os dois ensaios. O tempo de adsorção que é dada pela diferença entre o tempo de exaustão e o tempo de rutura ($\Delta t_{ads} = t_E - t_{BP}$), é menor para o ensaio E1 (75,3 min) do que no ensaio E2 (100,8 min).

5.4.2. Influência da concentração de alimentação na curva de saturação

Outro parâmetro importante para avaliar o desempenho da coluna de leito fixo no processo de adsorção é a concentração de adsorvato na alimentação. Igualmente neste caso foram realizados dois ensaios para concentrações de 97,4 e 347 mg P-PO₄/L. Neste estudo manteve-se a velocidade superficial constante e igual a 2,83 cm/min. Na Figura 5.14 é possível observar a influência da concentração de alimentação na curva de saturação, bem como o ajuste dos modelos empíricos.

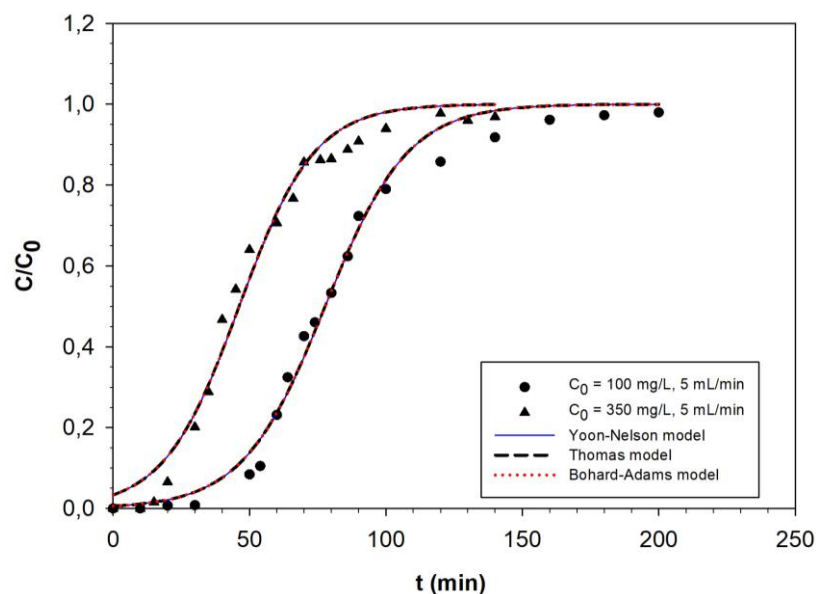


Figura 5.14 - Curvas de saturação experimentais e ajuste através de modelos empíricos para diferentes concentrações iniciais de solução.

A Figura 5.14 permite verificar que o aumento da concentração inicial de alimentação origina a saturação mais rápida do adsorvente. Em oposição, para a concentração inicial mais baixa, a curva de saturação começa a surgir mais tarde e, conseqüentemente, o adsorvente demora mais tempo a saturar. Estas conclusões são objetivamente demonstradas pelos parâmetros indicados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Condições experimentais e parâmetros de caracterização do processo para os ensaios 2 e 3.

Ensaio	Q (mL/min)	u_0 (cm/min)	τ (min)	H (cm)	C_0 (mg/L)	t_{BP} (min)	t_E (min)	t_{st} (min)	q_{coluna} (mg/g)	$q_{descontínuo}$ (mg/g)	FLS	ξ	Δt_{ads} (min)
E2	5	2,83	0,91	5	97,4	40,6	141,4	85,2	7,07	8,78	0,40	79,42	100,8
E3	5	2,83	0,91	5	347,0	14,5	109,4	49,8	23,48	32,53	0,27	73,98	94,9

De facto, os tempos t_{BP} , t_E e t_{st} são menores para concentrações iniciais superiores (ensaio E3). Isto é consequência de os sítios ativos do adsorvente ficarem saturados mais rapidamente quando existe uma maior quantidade de adsorvato a entrar na coluna. Para além disso, nestas condições, existe um gradiente de concentração elevado que promove um transporte de soluto para o adsorvente. Desta forma, a MTZ (zona de transferência de massa) torna-se mais pequena devido ao aumento da velocidade de adsorção do material (Arim et al., 2018).

Com base no Δt_{ads} , é possível verificar que este é menor em E3, uma vez que a saturação da coluna ocorre mais rapidamente em comparação com o ensaio E2. Como era de esperar, tendo em conta os testes realizados anteriormente em descontínuo, a capacidade de adsorção aumenta quando se passa de uma concentração inicial de 97,4 para 347 mg P-PO₄/L. Apesar de para E2 o valor da capacidade de adsorção ser próxima da obtida para os testes em descontínuo, o mesmo não acontece para o ensaio E3 podendo isto indicar que o tempo de passagem não permitiu atingir condições de equilíbrio.

Em relação ao fator de capacidade (ξ), há uma ligeira diminuição entre os valores dos dois ensaios consequência do aumento da concentração de alimentação. Como ξ é dependente da relação q/C_0 , era expectável que ao aumentar a concentração o valor deste fator diminuísse. A FLS diminui com o aumento da concentração de alimentação, o que permite concluir que o uso de concentrações mais baixas rentabiliza o uso da capacidade da coluna e maximiza o rendimento de adsorção.

5.4.3. Ajuste dos dados experimentais aos modelos empíricos

Os resultados experimentais obtidos para os diferentes ensaios foram ajustados a modelos empíricos de adsorção frequentemente usados para descrever o comportamento de operação em leito fixo. Na Tabela 5.9 resume-se os valores obtidos para os diversos parâmetros de cada modelo.

Tabela 5.9 – Parâmetros dos modelos empíricos obtidos para as diferentes curvas de saturação.

Modelo	Parâmetro	Ensaio		
		E1	E2	E3
Thomas	k_{th} (mL/mg min)	1,22	0,68	0,21
	q_{th} (mg/g)	3,36	3,66	17,76
	R^2	0,9886	0,9886	0,9804
	RMSE	0,0451	0,0413	0,0528
Yoon-Nelson	k_{YN} (min^{-1})	0,12	0,07	0,07
	τ_h (min)	35,15	77,75	46,26
	R^2	0,9887	0,9886	0,9804
	RMSE	0,0451	0,0413	0,0528
Bohard-Adams	k_{ba} (mL/mg min)	0,001	0,001	0,002
	q_{ba} (mg/g)	3,30	3,58	17,55
	R^2	0,9887	0,9886	0,9804
	RMSE	0,0451	0,0413	0,0528

Através das Figuras 5.13 e 5.14 verifica-se que os três modelos empíricos descrevem de forma apropriada os dados experimentais relativos às curvas de saturação. Para comprovar o que se observa nos gráficos, foram calculados o erro quadrático médio (RMSE em inglês) e o coeficiente de determinação (R^2), estando estes valores sintetizados na Tabela 5.9. Os valores dos erros obtidos para os três modelos empíricos não variam dentro de cada ensaio, situação que se comprova devido à sobreposição das curvas de saturação experimentais nos gráficos das Figuras 5.13 e 5.14. Entre os ensaios 1 e 2 não existe diferença significativa nos valores dos R^2 , como tal o ajuste não é influenciado pela alteração na velocidade superficial. Em oposição, a alteração na concentração de alimentação provoca um ligeiro decréscimo no valor de R^2 aquando do aumento da concentração. Apesar disso, todos os valores obtidos para R^2 são superiores a 0,98, desta forma qualquer um dos modelos empíricos descreve corretamente os dados experimentais.

Os parâmetros dos modelos k_{th} , k_{YN} e k_{ba} , em geral, aumentam com a velocidade superficial. O valor de k_{YN} não é afetado pela alteração da concentração de alimentação, o mesmo não se verifica para as outras duas constantes de velocidade. Em relação aos valores obtidos para τ_h , através do Modelo de Yoon-Nelson, estes são bastantes próximos dos obtidos experimentalmente para o t_{st} (37,2, 85,2 e 49,8 min para os ensaios E1, E2 e E3, respetivamente). Estes resultados eram

expectáveis devido à concordância verificada entre as curvas de saturação experimentais e empíricas. Por outro lado, os valores retirados dos Modelos de Thomas e Bohard-Adams para as capacidades máximas de adsorção são ligeiramente inferiores aos obtidos experimentalmente.

5.5. Estudo de germinação de sementes

De modo a avaliar a aplicabilidade do CES700 após adsorção com fósforo como fertilizante, estudou-se a germinação de sementes com recurso a *Lepidium Sativum*. Para traduzir os resultados obtidos calculou-se o índice de germinação (GI) para as diferentes amostras. O índice de germinação é um parâmetro amplamente usado para caracterizar a fitotoxicidade de uma matriz e combina o número de sementes germinadas com o comprimento do radículo destas num único valor. Neste estudo em concreto não se pretende observar efeitos fito tóxicos, mas sim efeitos benéficos, e por isso espera-se que GI possa ser superior a 100%. A Figura 5.15 ilustra os resultados do GI para as diferentes amostras estudadas incluídas para efeitos comparativos: ES, CES, CES após um teste de adsorção, e duas soluções aquosas com concentração 20 e 100 mg P-PO₄/L

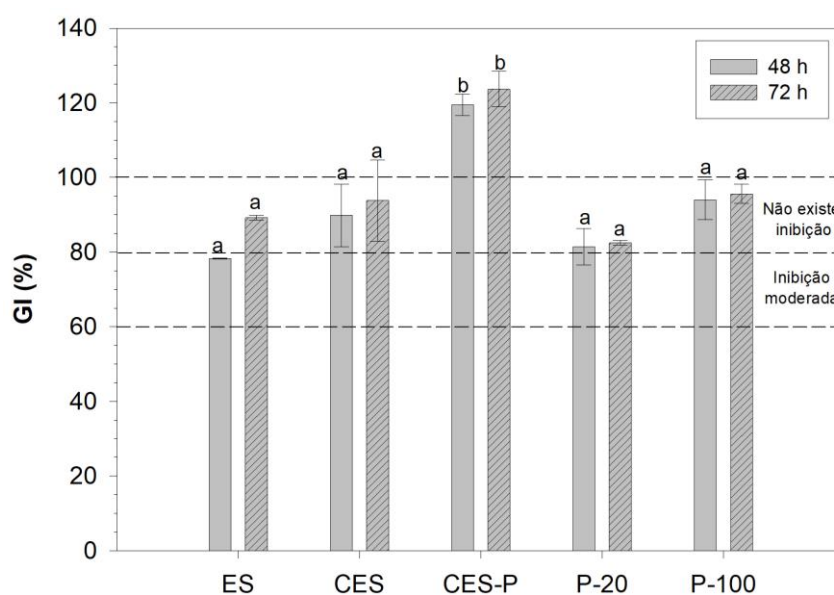


Figura 5.15 – Índice de germinação (GI) para as diferentes amostras testadas após 48 e 72 h (letras iguais correspondem a resultados estatisticamente iguais e letras diferentes a diferenças estatísticas relevantes).

A Figura 5.15 torna evidente que independentemente do tempo de duração das análises, o GI é sempre igual ou superior a 80%, ou seja, não existe inibição do crescimento das sementes. Todas as sementes inicialmente colocadas em contacto com as amostras, germinaram. As diferenças nos GI estão relacionadas com os comprimentos das raízes ao longo de 48 e 72 h. Contudo, é bem evidente que a amostra CES com fósforo adsorvido (CES-P) é a que apresenta GI estatisticamente superiores e iguais a 119,5 e 123,6% para 48 e 72 h, respetivamente. Assim, neste caso existe uma intensificação do crescimento das raízes face ao branco. Em oposição, o extrato de fósforo com

uma concentração de 20 mg P-PO₄/L (P-20) é o que apresenta menor valor de GI após 72 h (82,5%), sendo esta a amostra que tem menor influência na germinação das sementes. Em suma, a análise ANOVA de fator único para um nível de significância (α) de 0,05 (nível de confiança de 95%), torna evidente que o material CES-P tem um efeito positivo no crescimento das raízes, e, portanto, no GI. Estes resultados vêm reforçar a possibilidade de valorização da casca de ovo com fósforo após a adsorção, como fertilizante. Contudo, estudos aprofundados devem ser realizados para avaliar o real potencial do CES-P, designadamente utilizando testes com crescimento de plantas em solo.

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência da casca de ovo (natural e modificada) como bioadsorvente na remoção de fósforo de matrizes aquosas através de processos de adsorção em descontínuo e em coluna de leito fixo.

A etapa de seleção do adsorvente veio demonstrar que a casca de ovo sem modificação não é adequada para o processo de remoção/recuperação de fósforo. O mesmo não acontece quando o adsorvente é modificado termicamente. A casca de ovo calcinada a 700 °C foi a opção escolhida para prosseguir com os restantes ensaios e mostrou ter potencial para ser aplicada na remoção de fósforo de efluentes líquidos, tanto em processos descontínuos, como em coluna de leito fixo. A aplicabilidade em coluna de leito fixo é muito relevante, uma vez que é o processo mais utilizado a nível industrial.

O material CES foi caracterizado em relação a diversos parâmetros, designadamente pH, pH_{PCZ} , A_{BET} , volume de poros e TDS. Os espectros de XRD e a análise térmica evidenciaram a presença dominante de calcite.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo permitiram mostrar que o pH da solução de adsorvato é um parâmetro a ter em consideração, não só na seleção do adsorvente mais adequado, mas também na influência que tem na capacidade de remoção de P-PO₄. O valor de pH igual a 8 demonstrou ser o mais favorável para realizar os estudos de adsorção, sendo este inferior ao valor de pH_{ZPC} .

O modelo de isotérmica que melhor descreveu os dados experimentais foi o de Langmuir-Freundlich e obteve-se uma capacidade máxima de remoção de 39,02 mg/g. Adicionalmente, concluiu-se que o processo de adsorção é descrito por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Os resultados obtidos nos estudos em coluna demonstram que a adsorção de fósforo através do CES está dependente da velocidade superficial e da concentração de alimentação. Verificou-se que para uma concentração de alimentação mais baixa, os resultados em termos de capacidade de remoção máxima são semelhantes aos obtidos para os ensaios em descontínuo. O mesmo não acontece quando a concentração de alimentação foi alterada para um valor superior. Para além disso, para a concentração de alimentação mais baixa, a FLS é maior, o que indica uma utilização mais eficiente da coluna. Aquando da utilização de velocidades superficiais mais baixas, para a mesma concentração de alimentação também é possível obter valores de FLS maiores.

Em relação à caracterização do adsorvente utilizado, as imagens de SEM-EDS confirmam a estrutura pouco porosa do CES e a presença de fósforo na sua superfície após o processo de adsorção.

Por fim, os testes de germinação de sementes de *Lepidium Sativum* demonstraram que CES após ter adsorvido fósforo, para além de não inibir o crescimento, intensifica o crescimento das raízes face ao branco. Obtiveram-se valores de GI de 119,5 e 123,6% para 48 e 72 h, respetivamente. Verificou-se ainda que esta amostra é a única das testadas que apresenta diferenças estatísticas.

Estes resultados indiciam a possibilidade de utilizar a casca de ovo com fósforo adsorvida diretamente como fertilizante.

Tendo em conta que a utilização de casca de ovo como adsorvente para a remoção de fósforo de matrizes aquosas ainda é um assunto em desenvolvimento pela comunidade científica, importa complementar este estudo com alguns trabalhos futuros, designadamente:

- Avaliar a influência de modificação química do adsorvente na capacidade de remoção de $P-PO_4$ (p.e., modificação com impregnação de iões de alumínio ou ferro);
- Utilizar um efluente real nos testes de adsorção, ao invés de solução sintética;
- Otimizar as condições de operação da coluna de leito fixo, de modo a incrementar o valor da fração de leito saturado (FLS);
- Realizar testes com crescimento de plantas em solo contendo CES com fósforo adsorvido, de modo a concluir de forma mais inequívoca acerca do potencial de fertilização deste material.

REFERÊNCIAS

- Abdulai, M., Kuokkanen, A., Plank, B., Virtanen, E., Zha, G., 2015. Circular Economy of Phosphorus Flow, HENVI Workshop.
- Arim, A., Neves, L., Quina, M., Gando-Ferreira, L., 2018. Experimental and mathematical modeling of Cr(III) sorption in fixed-bed column using modified pine bark, *Journal of Cleaner Production*, 183, 272-281.
- Ayawei, N., Ebelegi, A., Donbebe, W., 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*.
- Baderna, D., Lomazzi, E., Pogliaghi, A., Ciaccia, G., Lodi, M., Benfenati, E., 2015. Acute phytotoxicity of seven metals alone and in mixture: Are Italian soil threshold concentrations suitable for plant protection?, *Environmental Research*, 140, 102-111.
- Bakka, A., Mamouni, R., Saffaj, N., Laknifli, A., Benlhachemi, A., Bakiz, B., El Haddad, M., Taleb, M., 2016. The treated eggshells as a new biosorbent for elimination of carbaryl pesticide from aqueous solutions: kinetics, thermodynamics and isotherms, *Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 17, 271 – 284
- Baláz, M., Ficeriová, J., Briančin, J., 2015. Influence of milling on the adsorption ability of eggshell waste, *Chemosphere*, 146, 458-471.
- Bennett, E., Carpenter, S., Caraco, N., 2001. Human Impact on Erodable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective, *BioScience*, 51, 227-234.
- Bhaumik, R., Mondal, N., Roy, B., Pal, K., Das, C., Banerjee, A., Datta, J., 2012. Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *E-Journal of Chemistry*, 9, 1457-1480.
- Brouwer, P., 2003. Theory of XRF. 3rd ed., PANalytical B.V, Netherlands.
- ChemicalBook, 2017. CAS DataBase List: Calcium hydroxide. ChemicalBook: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9853016.htm. Acesso em 27-06-2018.
- Chendli, M., Ghribi, A., 2011. Modeling of Fixed Bed Adsorption: Application to the Adsorption of an Organic Dye, *Asian Journal of Textile*, 1, 161-171.

- Choy, K., Ko, D., Cheung, C., Porter, J., McKay, G., 2004. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 284-295.
- Cordell, D., Neset, T., 2014. Phosphorus vulnerability: A qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity, *Global Environmental Change*, 24, 108-122.
- Cree, D., Rutter, A., 2015. Sustainable Bio-Inspired Limestone Eggshell Powder for Potential Industrialized Applications, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 941–949.
- Dilcher, D., 2018. Angiosperm – Fertilization and embryogenesis. Encyclopædia Britannica: <https://www.britannica.com/plant/angiosperm>. Acesso em 19-06-2018.
- Eletta, O., Ajav, O., Ogunleye, O, Akpan, I., 2016. Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1367–1375.
- European Commission, 2017. Communication from the Commission to The European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU, Brussels.
- European Commission: Agriculture and Rural Development, 2017. Agricultural statistics: https://ec.europa.eu/agriculture/eggs/presentations_en. Acesso em 22-04-2018.
- Eurostat, 2017. Agri-environmental indicator - mineral fertiliser consumption. Eurostat, Statics Explained: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agri-environmental_indicator_-_mineral_fertiliser_consumption. Acesso em 19-06-2018.
- FAO, 2002. Standards for Effluent Discharge Regulations. FAO: [fao-lex.fao.org/docs/texts/mat52519.doc](http://www.fao.org/docstore/mat52519.doc). Acesso em 06-06-2018.
- Ford, B., Joy, D., Bradbuy, S., 2018. Scanning electron microscope. Encyclopædia Britannica: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. Acesso em 11-06-2018.
- Ghouthi, M., Salih, N., 2018. Application of eggshell wastes for boron remediation from water, *Journal of Molecular Liquids*, 256, 599–610.
- Gouider, M., Feki, M., Sayadi, S., 2010. Bioassay and use in irrigation of untreated and treated wastewaters from phosphate fertilizer industry, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 932-938.

- Green, D., Perry, R., 2007. Perry's Chemical Engineer's Handbook, 8th ed., McGraw-Hill, United States of America.
- Guo, Z., Li, J., Guo, Z., Guo, Q., Zhu, B., 2017. Phosphorus removal from aqueous solution in parent and aluminum-modified eggshells: thermodynamics and kinetics, adsorption mechanism, and diffusion process, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 14525-14536.
- Guru, P., Dash, S., 2014. Sorption on eggshell waste—A review on ultrastructure, biomineralization and other applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 49-67.
- Haghi, A., 2010. Chemistry and Chemical Engineering Research Progress, 1st ed., Nova Science Publishers, Inc., New York.
- Hubbard, C., Snyder, R., 1988. RIR-measurement and use in quantitative XRD, *Powder Diffraction*, 3, 74-77.
- INCHEM, 1998. Kerosene: Physical & Chemical Information. INCHEM: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0663.htm>. Acesso em 25-06-2018.
- Johnston, A., Steén, I., 2000. Understanding phosphorus and its use in agriculture, *European Fertilizer Manufacturers Association*, Belgium.
- Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G., 2006. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 139, 447-452.
- Khamidun, M., Fulazzaky, M., 2015. Adsorption of phosphate from synthetic solution onto the limestone in a plug-flow column, *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, 2, 7-13.
- Köse, T., Kivanc, B., 2011. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell, *Chemical Engineering Journal*, 178, 34-39.
- Lammie, D., Brain, M., Wess, J., 2005. Microfocus X-ray scattering investigations of eggshell nanotexture, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 721-726.
- Largitte, L., Pasquier, R., 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design*, 9, 495-504.

- Liu, Y., Sheng, X., Dong, Y., Ma, Y., 2012. Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH, *Desalination*, 289, 66-71.
- Maciejewski, M., Oswalb, H., Reller, A., 1994. Thermal transformations of vaterite and calcite, *Thermochimica Acta*, 234, 315-328.
- McCabe, W., Smith, J., Harriott, P., 2005. Unit Operations of Chemical Engineering, 7th ed., McGraw Hill International Edition, Singapore.
- Mezener, N., Bensmaili, A., 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste, *Chemical Engineering Journal*, 147, 87-96.
- Mitelut, A., Popa, M., 2011. Seed germination bioassay for toxicity evaluation of different composting biodegradable materials, *Romanian Biotechnological Letters*, 16, 121-129.
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R., Mittal, J., 2016. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 223, 376-387.
- Mohadi, R., Anggraini, K., Riyanti, F., Lesbani, A., 2016. Preparation Calcium Oxide (CaO) from Chicken Eggshells, *Sriwijaya Journal of Environment*, 1, 32-35.
- Müller, K., Tintelnot, S., Leubner-Metzger, G., 2006. Endosperm-limited Brassicaceae Seed Germination: Abscisic Acid Inhibits Embryo-induced Endosperm Weakening of *Lepidium sativum* (cress) and Endosperm Rupture of Cress and *Arabidopsis thaliana*, *Plant Cell Physiology*, 47, 864-877.
- Naidu, R., Lamb, D., Bolan, N., Gawandar, J., 2012. Recovery and reuse of phosphorus from wastewater sources: https://www.massey.ac.nz/~flrc/workshops/12/Manuscripts/Naidu_2012.pdf.
- Oliveira, M., Araújo, A., Azevedo, G., Pereira, M., Neves, I., Machado, A., 2015. Kinetic and equilibrium studies of phosphorous adsorption: Effect of physical and chemical properties of adsorption agent, *Ecological Engineering*, 82, 527-530.
- Oliveira, D., Benelli, P., Amante, E., 2012. A literature review on adding value to solid residues: egg shells, *Journal of Cleaner Production*, 46, 42-47.
- Panagiotou, E., Kafa, N., Koutsokeras, L., Kouis, P., Nikolaou, P., Constantinides, G., Vyrides, I., 2018. Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water, *Journal of Cleaner Production*, 178, 419-428.

- Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia, 2003. Regulamento (EC) N° 1882/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho de 29 de setembro de 2003. Jornal Oficial da União Europeia: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:284:0001:0053:pt:PDF>. Acesso em 28-02-2018.
- PubChem, 2018. Compound Summary – Calcium Carbonate. PubChem, Open Chemical DataBase: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/calcium_carbonate#section=Top. Acesso em 06-06-2018.
- PubChem, 2018. Compound Summary – Calcium Oxide. PubChem, Open Chemical DataBase: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14778>. Acesso em 06-06-2018.
- Quina, M., Soares, M., Quinta-Ferreira, R., 2016. Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource, *Resources, Conservation and Recycling*, 123, 176-186.
- Ramasahayam, S., Guzman, L., Gunawan, G., Viswanathan, T., 2014. A Comprehensive Review of Phosphorus Removal Technologies and Processes, *Journal of Macromolecular Science - Part A: Pure and Applied Chemistry*, 51, 538-545.
- Rigaku, 2018. X-ray diffraction. Rigaku: <https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd>. Acesso em 11-06-2018.
- Rout, P., Dash, R., Bhunia, P., 2014. Modelling and packed bed column studies on adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions by a mixture of ground burnt patties and red soil, *Advances in Environmental Research*, 3, 231-251.
- Ruthven, D., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 1st ed., John Wiley & Sons.
- Scala, L., Boleli, C., Ribeiro, T., Preitas, D., Macari, M., 2000. Pore size distribution in chicken eggs as determined by mercury porosimetry, *Revista Brasileira de Ciência Avícola*, 2, 177-181.
- ScienceLab, 2005. Material Safety Data Sheet: Potassium phosphate monobasic MSDS. ScienceLab: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927235>. Acesso em 26-06-2018.
- ScienceLab, 2005. Material Safety Data Sheet: Hydrochloric acid MSDS. ScienceLab: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924285>. Acesso em 26-06-2018.
- ScienceLab, 2005. Material Safety Data Sheet Sodium hydroxide. ScienceLab: www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924997. Acesso em 26-06-2018.

- Seader, J., Henley, E., 2006. Separation Process Principles, 2nd ed., John Wiley & Sons, United States of America.
- Sim, R., 2016. The essential element: How Phosphorus Scarcity Endangers the World, Harvard International Review: <http://hir.harvard.edu/article/?a=13155>. Acesso em 08-03-2018.
- Smirnova, A., Kalnina, D., Locs, J., 2016. Removal of Phosphates from Water Using Eggshell Bio Sorbents, *Key Engineering Materials*, 721, 149-153.
- Soares, M., Quina, M., Quinta-Ferreira, R., 2015. Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell, *Journal of Environmental Management*, 164, 137-145.
- Soares, M., Marto, S., Quina, M., Gando-Ferreira, L., Quinta-Ferreira, R., 2016. Evaluation of Eggshell-Rich Compost as Biosorbent for Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, 227, 150-166.
- Statista, 2017. Phosphate rock production worldwide in 2017, by country (in 1,000 metric tons). The Statistics Portal: <https://www.statista.com/statistics/681617/phosphate-rock-production-by-country/>. Accessed on 13-02-2018.
- Taty-Costodes, V., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y., 2005. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 123, 135-144.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K., 2014. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051–1069.
- Trautmann, N., Krasny, M., 1997. Composting in the classroom - Scientific Inquiry for High School Students, Kendall/Hunt Publishing Company.
- Tsai, W., Yang, J., Hsu, H., Lin, C., Lin, K., Chiu, C., 2008. Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 379-386.
- Tsibranska, I., Hristova, E., 2011. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, *Bulgarian Chemical Communications*, 43, 370-377.

- Weber, W., 1972. *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York.
- Worch, E., 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment*, 1st ed., De Gruyter, Germany.
- Xu, Z. Cai, J. Pan, B., 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang University - Science A*, 14, 155-176.
- Yan, Y., Sun, X., Ma, F., Li, J., Shen, J., Han, W., Liu, X., Wang, L., 2014. Removal of phosphate from etching wastewater by calcined alkaline residue: Batch and column studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1709-1716.
- Zhang, Y., Li, H., Zhang, Y., Song, F., Cao, X., Lyu, X., 2017. Statistical optimization and batch studies on adsorption of phosphate using Al-eggshell, *Adsorption Science & Technology*, 1-19.
- Zhang, Y., Li, Z., Mahmood, I., 2014. Recovery of NH_4^+ by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner, *School of Civil & Environmental Engineering*, 8, 825-834.

ANEXOS

Anexo I. Dados de segurança de reagentes utilizados

Neste trabalho, os reagentes utilizados mais frequentemente foram o dihidrogeno fosfato de potássio, o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio. Na Tabela I.1 foram resumidos os principais aspectos relacionados com a segurança destes reagentes.

Tabela I.1 – Dados de segurança dos reagentes usados ao longo do trabalho.

Composto*			
Nome	Dihidrogeno fosfato de potássio	Ácido clorídrico	Hidróxido de sódio
CAS#	7778-77-0	7647-01-0	1310-73-2
Fórmula química	KH ₂ PO ₄	HCl	NaOH
Estado físico e aparência	Sólido (pó)	Líquido	Sólido (lentilhas)
Cor	Branco	Incolor – amarelo claro	Branco
Odor	Sem odor	Irritante (forte)	Sem odor
Dados de incêndio e explosão			
Flamabilidade	Não inflamável	Não inflamável	Não inflamável
Temperatura de auto-ignição	-	-	-
Limites de flamabilidade	-	-	-
Informação toxicológica			
Vias de contacto	Absorvido pela pele; Inalação; Ingestão	Absorvido pela pele; Contacto dérmico; contacto visual, inalação	Absorvido pela pele; Contacto dérmico; Contacto visual, Inalação, Ingestão
Toxicidade	LD ₅₀ > 4640 mg/kg	Vapor: LC ₅₀ : 1180 ppm LD ₅₀ : 900 mg/kg	-
Efeitos tóxicos para os Humanos	Perigoso em contacto com a pele (irritante)	Pode causar danos: rins, fígado, mucosas, olhos, pele, sistema circulatório e respiratório	Extremamente perigo em caso de inalação (corrosão pulmonares) e contacto dérmico (irritante e corrosivo)
Dados de estabilidade			
Estabilidade	Estável	Estável	Estável
Temperatura de instabilidade	-	-	-
Incompatibilidade com outras substâncias	Reage com alcalis	Elevada reatividade com metais, agentes oxidantes, materiais orgânicos, água	Elevada reatividade com metais. Reativo com agente oxidantes, agentes redutores, alcalis
Corrosividade	Não corrosivo na presença de vidro	Não corrosivo na presença de vidro. Corrosivo com alumínio, cobre e aço inoxidável	-
Armazenamento	Manter num recipiente fechado, numa área fresca e ventilada	Manter num recipiente fechado, numa área fresca e ventilada	Manter num recipiente fechado, numa área fresca e ventilada. Não armazenar acima de 23°C.

* Adaptado de ScienceLab, 2005.