



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO USO DE ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS PARA A REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTO DOMÉSTICO

Paulo Cesar Brasileiro Rocha Brito

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Rio de Janeiro - RJ

Dezembro 2018

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO USO DE ESCÓRIAS SIDERÚRGICAS PARA A
REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTO DOMÉSTICO


Paulo Cesar Brasileiro Rocha Brito

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:


Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.


Prof. Giselle de Mattos Araújo, D.Sc.


Eng. Marcelle de Fátima da Silva, M.Sc.

Rio de Janeiro - RJ

Dezembro 2018

Brito, Paulo Cesar Brasileiro Rocha

Avaliação preliminar do uso de escórias siderúrgicas para a remoção de fósforo de esgoto doméstico/ Paulo Cesar Brasileiro Rocha Brito. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2018.

vi, 53 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Marcelo Borges Mansur

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2018.

Referências Bibliográficas: p 48-53

1. Siderurgia. 2. Wetlands Construídos. 3. Resíduos Siderúrgicos. 4. Tratamento de efluentes.

I. Mansur, Marcelo Borges. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III Avaliação preliminar do uso de escórias siderúrgicas para a remoção de fósforo de esgoto doméstico.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, que sempre direcionou minha vida e fez coisas incríveis por mim. À minha mãe, Juvanice, pelo apoio incondicional e pelo investimento em mim. Ao meu irmão, Renato pela confiança e apoio em minhas decisões. À minha noiva, Mariane, pessoa com quem amo partilhar a vida. Às minhas avós, Ruth e Hélia *in memoriam*, por todo o carinho e boas lembranças que pudemos compartilhar.

Ao professor Marcelo Borges Mansur, pelas cobranças, apoio e enorme paciência para me orientar nessa monografia.

A todos os meus amigo(a)s do curso de Engenharia Metalúrgica que compartilharam as vitórias e derrotas, e terem feito da universidade um lugar melhor.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Avaliação preliminar do uso de escórias siderúrgicas para a remoção de fósforo de esgoto doméstico

Paulo Cesar Brasileiro Rocha Brito

Dezembro/2018

Orientador: Marcelo Borges Mansur, D.Sc

Curso: Engenharia Metalúrgica

Neste trabalho foi avaliada a viabilidade técnica preliminar do uso de escórias siderúrgicas como substratos para a remoção de fósforo no tratamento de esgoto doméstico em wetlands construídos. Foram avaliadas as escórias de aciaria, alto forno e dessulfuração. Foram analisados parâmetros de nutrientes como fósforo e nitrogênio além do pH, DBO, DQO e outros considerados relevantes no tratamento de esgoto. Os resultados obtidos mostraram-se promissores. Nas condições estudadas, verificou-se a remoção média de fósforo total em níveis de 94,1%, 91,8% e 80,9% com uso das escórias de aciaria, de alto forno e de dessulfuração, respectivamente. Em todos os casos, houve aumento no pH do esgoto tratado, em diferentes níveis a depender do teor de CaO presente na escória. O estudo concluiu que a escória de dessulfuração é inadequada ao tratamento de esgotos domésticos, por resultar em acréscimo de elementos e compostos diversos ao esgoto após tratamento, o que sugere que o resíduo seja classificado como Classe II A - Resíduo Não Inerte. Já as escórias de aciaria e de alto forno mostraram resultados promissores, sem acrescentar elementos ou compostos ao esgoto tratado, o que sugere que estas escórias sejam classificadas como Classe II B - Resíduo Inerte. O estudo recomenda a realização de corridas em wetlands em operação contínua utilizando-se as escórias de aciaria e/ou de alto forno para estabelecimento da tecnologia.

Palavras-chave: tratamento de efluentes; resíduos siderúrgicos; siderurgia; wetlands.

Abstract of Undergraduate Project presumed to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

Preliminary evaluation of the use of steel slags for the removal of phosphorus from domestic sewage

Paulo Cesar Brasileiro Rocha Brito

December/2018

Advisor: Marcelo Borges Mansur, D.Sc.

Course: Metallurgical Engineering

This work evaluated the preliminary technical feasibility of the use of steel slags as substrates for the removal of phosphorus in the treatment of domestic sewage in constructed wetlands. Steel slag, blast furnace and desulphurisation slags were evaluated. Nutrient parameters such as phosphorus and nitrogen were analyzed in addition to pH, BOD, COD and others considered relevant in sewage treatment. The results obtained were promising. Under the conditions studied, the average removal of total phosphorus was 94,1 %, 91.8% and 80.9%, using slag, blast furnace and desulphurisation slags, respectively. In all cases, there was an increase in the pH of the treated sewage at different levels depending on the CaO content present in the slag. The study concluded that the desulphurization slag is inadequate to the treatment of domestic sewage, as it results in the addition of several elements and compounds to the sewage after treatment, which suggests that the waste is classified as Class II A - Non-Inert Residue. On the other hand, the steel and blast furnace slags showed promising results, without adding elements or compounds to the treated sewage, which suggests that these slags are classified as Class II B - Inert Residue. The study recommends running wetlands in continuous operation using blast furnace and/or blast furnace slag to establish the technology.

Keywords: wastewater treatment; steel waste; steel industry; wetlands.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Resíduos sólidos industriais.....	4
3.2 Gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil.....	5
3.3 Processo siderúrgico.....	6
3.3.1 Processo siderúrgico em usinas integradas.....	7
3.4 Escórias.....	10
3.4.1 Escória de alto forno.....	10
3.4.2 Escória de dessulfuração.....	13
3.4.3 Escória de aciaria.....	15
3.5 Problematização do fósforo em meio aquoso.....	17
3.5.1 Eutrofização de corpos d'água.....	18
3.6 Principais formas de remoção de fósforo.....	19
3.7 Sistema de wetlands construídos.....	20
3.8 Uso de escórias siderúrgicas como substratos em wetlands construídos.....	22
3.9 Mecanismos de remoção de fósforo por escórias siderúrgicas.....	22
3.10 Legislação ambiental sobre o controle de fósforo no descarte de efluentes no Brasil.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Estação de tratamento modelo.....	28
4.2. Operação da estação modelo.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Caracterização do efluente na estratégia 1.....	36
5.2 Caracterização do efluente na estratégia 2.....	42
5.2.1 Variação do pH com o tempo.....	42
5.2.2 Variação do fósforo com o tempo.....	44
6. CONCLUSÕES.....	47
7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma esquemático do processo de produção do aço na usina integrada de Tubarão (Vitória/ES).	7
Figura 2 - Esquematização da variação de temperatura dentro do alto forno.	12
Figura 3 - Tipos de dessulfuração em panela.	14
Figura 4 - Esquema de um convertedor LD.	16
Figura 5 - Formação de complexos superficiais com ligantes.....	24
Figura 6 - Mecanismo de precipitação e adsorção e/ou cristalização de hidroxiapatita em escória.....	25
Figura 7 - Esquema da estação de tratamento modelo usada no estudo (1 - tanque de esgoto, 2 - bomba, 3 - distribuidor de vazão, 4 - tanques contendo escória, e 5 - caixa de saída).....	29
Figura 8 - Esquema da estação modelo e identificação dos pontos de interesse.....	30
Figura 9 - Layout da unidade modelo destacando-se as linhas de escoamento.....	30
Figura 10 - Esquema do preenchimento do tanque IBC com escória.....	31
Figura 11 - Estação modelo construída na siderúrgica Ternium Brasil e empregada no estudo.....	32
Figura 12 - Estação modelo com cobertura para chuvas.....	32
Figura 13 - Estação de tratamento sendo abastecida.....	33
Figura 14 - Torneira para coleta das análises nos tanques IBC.....	34
Figura 15 - Variação de pH com o tempo no tratamento com a escória de dessulfuração.....	42
Figura 16 - Variação de pH com o tempo no tratamento com a escória de alto forno.....	43
Figura 17 - Variação de pH com o tempo no tratamento com a escória de aciaria.....	43
Figura 18 - Variação da concentração de fósforo no tratamento com escória de dessulfuração com o tempo.....	44
Figura 19 - Variação da concentração de fósforo no tratamento com escória de alto forno com o tempo.....	44
Figura 20 - Variação da concentração de fósforo no tratamento com escória de aciaria com o tempo	45
Figura 21 - Variação da DQO com o tempo no tratamento com escória de dessulfuração.....	45
Figura 22 - Variação da DQO com o tempo no tratamento com escória de alto forno.....	46
Figura 23 - Variação da DQO com o tempo no tratamento com escória de aciaria.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de escória de alto forno. Fonte: adaptado de ARCELORMITTAL (2015a).	13
Tabela 2 - Composição química típica da escória de dessulfuração. Fonte: adaptado de GONÇALVES (2016).	15
Tabela 3 - Composição típica da escória de aciaria LD. Fonte: adaptado de ARCELORMITTAL (2015b).	16
Tabela 4 - Contribuições per capita e concentrações de nitrogênio e fósforo em esgoto doméstico bruto. Fonte: adaptado de VON SPERLING (2005).	19
Tabela 5 - Parâmetros de controle de descarte de fósforo em diferentes ambientes. Fonte: BRASIL, 2005	35
Tabela 6 - Tempo de permanência e pontos analisados na Estratégia 1.....	35
Tabela 7 - Parâmetros analisados para caracterização do efluente na Estratégia 1.	35
Tabela 8 - Tempo de permanência e pontos analisados na Estratégia 2.....	36
Tabela 9 - Parâmetros analisados e métodos analíticos utilizados para a caracterização do efluente na Estratégia 2.	36
Tabela 10 - Análise química do ensaio 1 empregando-se do efluente A.....	37
Tabela 11 - Análise química do segundo ensaio empregando-se efluente B.	38
Tabela 12 - Eficiência no tratamento na remoção de fósforo.	40

1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade ambiental tornou-se um tema recorrente em indústrias do mundo todo (CHAABANE *et al.*, 2012). A geração de resíduos e o uso de recursos naturais causam significativos impactos ambientais (BEAMON, 1999). Com o objetivo de atender a demanda de uma sociedade cada vez mais exigente com relação aos aspectos ambientais de suas atividades, as indústrias buscam por destinação e/ou disposição final ambientalmente adequada de seus resíduos. O emprego de resíduos em outros segmentos industriais reduz os custos com descarte e matéria prima. E é nesse intuito que as empresas estão repensando suas cadeias produtivas, não somente para atender aos objetivos econômicos, mas também aos sociais e ambientais (CHAABANE *et al.*, 2012).

Tradicionalmente, a indústria siderúrgica é uma geradora de resíduos em larga escala (HUAIWEI *et al.*, 2011). De acordo com o Instituto Aço Brasil, em 2015, contabilizou-se uma geração específica de 594 kg de coprodutos e resíduos para cada tonelada de aço bruto produzido no país. Logo, no mesmo ano, foram geradas 19,8 milhões de toneladas destes materiais, dos quais, aproximadamente 2/3 correspondem à geração de escórias de aciaria e de alto forno.

Escórias são materiais gerados com a transformação do aço no processo siderúrgico. São também chamados de coprodutos, pois podem ser utilizados como matéria prima ou insumos de processos industriais, sendo considerados ambientalmente corretos. Esse coproduto, que poderia ser descartado em aterro, hoje serve de matéria prima na fabricação de cimento (ARRIVABENE *et al.*, 2012), pavimentação (BRANCO, 2004), fabricação de materiais cerâmicos (RÊGO, 2010) e até como aditivo ao concreto (GEYER, 2001).

Com a conscientização sobre desenvolvimento sustentável e o contínuo aumento da rigorosidade das leis ambientais, o gerenciamento de resíduos tornou-se um fator estratégico para empresas. A busca por novas aplicações de coprodutos do processo siderúrgico tem rendido cada vez mais pesquisas. De fato, considerando as publicações desde 1962, mais de 40% dos estudos realizados sobre o tema foram publicados nos últimos 10 anos (SILVA *et al.*, 2016). Isso mostra uma tendência da indústria para gerar soluções sustentáveis para aplicação de seus coprodutos. E um dos maiores desafios enfrentados pelas indústrias para a reutilização de seus resíduos tem sido atender às leis ambientais (MURAKAMI, 2014).

Neste contexto, o presente trabalho visa analisar a aplicabilidade do uso de escórias geradas em diferentes etapas do processo siderúrgico na remoção de fósforo presente em efluentes domésticos. Foram estudadas escórias de aciaria, de alto forno e de dessulfuração. A relevância desta pesquisa estende-se tanto ao âmbito acadêmico, social quanto no empresarial. De fato, a aplicação desse coproduto gerado no processo siderúrgico no tratamento de esgotos domésticos pode resultar em economia direta para as empresas, pois pode diminuir gastos com o descarte ambientalmente correto de resíduos e também contribuir no desenvolvimento de uma nova tecnologia aplicada no tratamento de efluentes domésticos e, portanto, resultar em melhoria do bem-estar da sociedade.

O trabalho foi realizado com suporte técnico e financeiro de uma empresa siderúrgica localizada no bairro de Santa Cruz, na cidade do Rio de Janeiro.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar o uso de escórias de aciaria, alto forno e dessulfuração gerados em uma planta siderúrgica na remoção de fósforo presente em efluentes domésticos, constituindo uma etapa de tratamento terciário de efluentes.

Os objetivos específicos são:

- Comparar a eficácia da remoção de fósforo após o tratamento do efluente com as diferentes escórias;
- Verificar alterações em parâmetros operacionais como pH, DQO e fósforo em função do tempo de tratamento;
- Avaliar a composição do efluente antes e após o tratamento para verificar se houve contaminação do esgoto após o tratamento com as escórias.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Resíduos sólidos industriais

Para conduzir o descarte correto de resíduos industriais é necessário que se faça sua classificação para determinar o potencial poluidor do material. Obviamente resíduos mais perigosos devem receber tratamentos específicos para minimizar os impactos ambientais e evitar danos ou risco à saúde da população. Tais tratamentos normalmente envolvem custos que podem ser relevantes.

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, resíduos sólidos são oriundos de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comercial, agrícolas, de serviços e varrição. Também inclui resíduos semi-sólidos como lodos e determinados líquidos que em função de suas características tornam inviáveis seu lançamento na rede de esgoto ou em corpos d'água.

Conforme a ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004a), os resíduos sólidos são classificados em:

- Resíduos classe I – Perigosos : resíduos que, em função de características físico-químicas e infectocontagiosas, apresentam riscos à saúde e ao meio ambiente. Podem apresentar características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.
- Resíduos classe II – Não perigosos, classificam-se em dois grupos:
 - Resíduos classe II A – Não Inertes: possuem propriedades tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
 - Resíduos classe II B – Inertes: são resíduos que, submetidos a um contato estático ou dinâmico com água, não tenham nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Alguns resíduos típicos de processos industriais encontram listados na ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004a) e na lei 12.305/10 que trata da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) como papel, madeira, vidro e resíduos orgânicos sendo, portanto, classificados. Para resíduos

não listados, a classificação poderá ser feita através de outras normas da ABNT: (i) NBR 10007 (ABNT, 2004d) trata da amostragem dos resíduos, (ii) NBR 10005 (ABNT, 2004b) define a propriedade de toxicidade através do teste de lixiviação, (iii) A NBR 10004 (ABNT, 2004a) define as características de inflamabilidade, corrosividade e reatividade e (iv) NBR 10006 (ABNT, 2004c) descreve o teste de solubilização.

3.2 Gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil

No Brasil, a lei 12.305/10 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que dispõe sobre princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes relativos à gestão e ao gerenciamento de resíduos sólidos. De acordo com essa política, o correto descarte dos resíduos oriundos de sua produção é de responsabilidade do agente gerador. A lei serve de guia para a formulação de ações para o gerenciamento de resíduos nas indústrias do Brasil.

Conforme prescrito na PNRS, constitui gerenciamento de resíduos sólidos “o conjunto de ações exercidas, direta ou indiretamente, nas etapas de coleta, transporte, transbordo, tratamento e destinação final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos”.

A PNRS visa à proteção da saúde pública e da qualidade ambiental e estabelece, em ordem de prioridade, ações para o gerenciamento de resíduos que consistem em: não geração, redução, reutilização, reciclagem, recuperação, tratamento e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

As ações de reutilização, reciclagem e recuperação são as mais adotadas pelas indústrias, pois além de reduzirem os custos com o descarte em aterros, atribui um valor econômico aos seus resíduos. O gerenciamento de um determinado resíduo busca encontrar o melhor caminho para o seu processamento visando fatores como o menor investimento financeiro, menor tempo de processamento, a maior quantidade de material processado e menor potencial poluidor (LOBATO, 2014).

3.3 Processo siderúrgico

O elemento ferro compõe 5% da crosta terrestre e é o elemento mais explorado pelo homem. O registro mais antigo de utilização do ferro metálico data dos anos entre 1200 A.C. e 1400 A.C. na fabricação de armas e ferramentas por uma tribo hitita, região onde hoje se localiza a Armênia. A ampla utilização do ferro até os dias de hoje se deve à abundância do seu mineral aliado ao baixo custo de produção e também as propriedades físico-químicas do elemento combinado com outros (MOURÃO *et al.*, 2007).

Ao longo dos anos o homem vem tentando aprimorar suas técnicas para obtenção do metal em sua forma pura. Neste contexto surgiu o conceito de metalurgia, tratado como conjunto de tratamento físico-químico em que o minério é submetido para obtenção do metal até sua transformação no produto final (SILVA, 2011).

As técnicas de metalurgia surgiram em várias partes do mundo, de formas diferentes e independentes, mas todas seguindo o mesmo princípio: utilização de uma fonte de carbono como o coque ou o carvão vegetal para fornecer energia ao sistema e obter o ferro em sua forma metálica. Com o desenvolvimento das técnicas observou-se que o ferro obtido após a redução apresentava relação com o teor de carbono contido. O ferro no seu estado puro apresentava boa maleabilidade e, à medida que o teor de carbono aumentava, sua dureza e resistência também aumentavam. Assim introduziu-se o conceito de aço (MOURÃO *et al.*, 2007).

Aço é definido como uma liga metálica composta de ferro e carbono, cuja composição do carbono pode variar entre 0,08% e 2,11%. Para teores acima de 2,11% a liga é chamada ferro fundido (CALLISTER, 2008).

Com a evolução da metalurgia, definiu-se uma ciência específica para tratar da fabricação de aços e ferro fundido, a siderurgia. Ao longo do tempo, o aço se consolidou como o material mais explorado pela humanidade (MOURÃO *et al.*, 2007).

No cenário atual da siderurgia, toda a linha de produção do aço pode ser dividida em três etapas: (i) redução do minério de ferro nos altos fornos, (ii) refino do ferro gusa ou sucata de aço nos conversores, e (iii) solidificação e conformação mecânica do aço em uma forma mais conveniente através do lingotamento contínuo. As usinas siderúrgicas podem ser classificadas, segundo seu processo produtivo, em, dois grupos: (i) usinas integradas, que

atuam nas três etapas de produção e cuja matéria prima é o ferro primário (minério de ferro) que é transformado em ferro gusa nos altos fornos, e (ii) usinas semi-integradas, que atuam nas etapas de refino, através de fornos elétricos, e lingotamento contínuo, e utilizam o ferro secundário como fonte de matéria prima. Essas duas rotas de fabricação do aço são as rotas majoritárias de fabricação. A rota abordada neste trabalho é a fabricação de aço nas usinas integradas, mostrada esquematicamente na Figura 1.

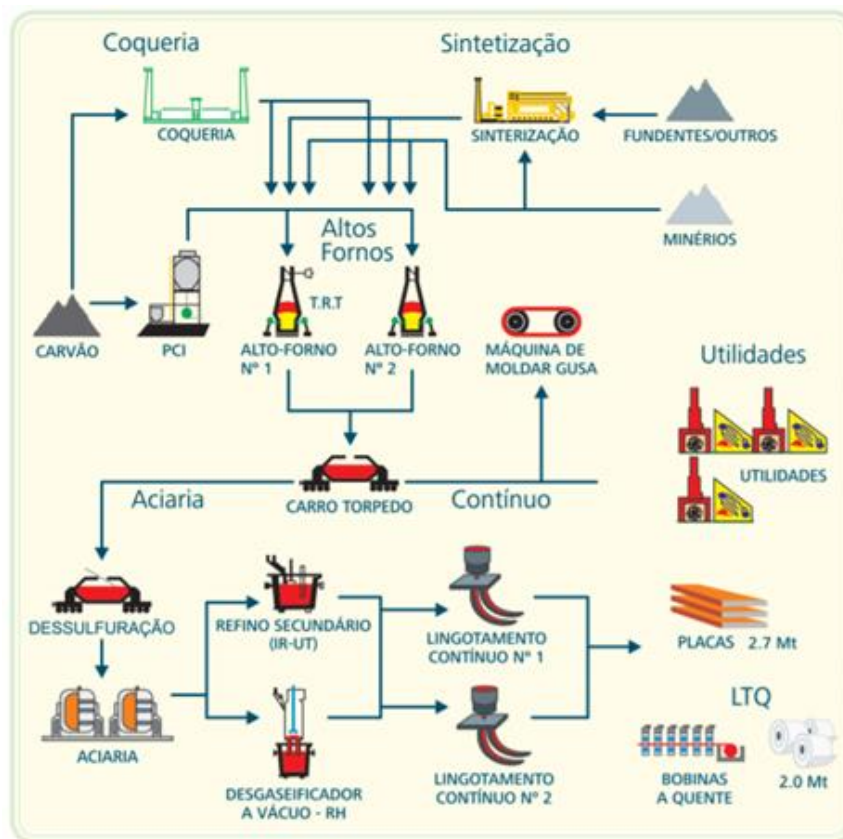


Figura 1 - Fluxograma esquemático do processo de produção do aço na usina integrada de Tubarão (Vitória/ES).
Fonte: SILVA (2011).

3.3.1 Processo siderúrgico em usinas integradas

Segundo MOURÃO *et al.* (2007), as matérias primas básicas do processo de fabricação de aço nas usinas integradas são: minérios, agentes redutores, combustível, escorificantes, ferros-liga, desoxidantes, dessulfurantes e refratários. Em geral, tem-se que:

- O minério é o principal insumo das siderúrgicas. Existem diversos minérios que atuam como fonte de ferro, mas apenas alguns deles apresentam valor real para aplicação industrial, são eles a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita (Fe_2O_3).
- O combustível é usado para fornecer calor ao sistema, sendo o coque metalúrgico, o mais utilizado. Ele também atua como agente redutor fornecendo carbono.
- Os fluxantes (escorificantes) são adicionados para atuar na formação da escória, com o objetivo de reter as impurezas, controlar a composição do aço e ajudar no controle da basicidade/acidez e potencial de oxidação. Também ajudam a conferir mais fluidez à escória, permitindo uma melhor separação do metal líquido.
- Os desoxidantes, dessulfurantes e ferros-liga são cargas adicionadas para cumprir funções específicas no processo. Desoxidantes possuem alta afinidade ao oxigênio, e, na presença deste elemento, acabam formando óxidos insolúveis que são descartados na escória. Os dessulfurantes cumprem a função de retirar o enxofre da composição, elemento crítico para a composição do aço. Por último, ferros-liga são componentes adicionados ao aço para alterar a composição e promover a adição de elementos de liga.

O processo siderúrgico se inicia com a armazenagem da matéria prima no pátio de matéria prima. Para ser bem aproveitado, a matéria prima deve possuir características específicas. Assim, tanto o minério de ferro quanto o carvão mineral sofrem uma separação granulométrica.

Os materiais com baixa granulometria são destinados a processos de aglomeração, são eles: briquetagem, sinterização e pelletização. O objetivo dos processos de aglomeração é conferir aos materiais características mínimas para ingressarem no alto forno. Todo o conjunto de finos passa por processos para adquirirem um formato e resistência mecânica adequada, além disso, esses processos visam o aproveitamento dos materiais tornando a produção menos dispendiosa (MOURÃO *et al.*, 2007).

A matéria carbonácea introduzida no alto forno deverá apresentar propriedades como alta resistência, alto teor de carbono e baixo teor de enxofre. Para atingir esses objetivos, conforme apresentado na Figura 1, a mistura de carvões é enviada à coqueria para a formação do coque, num processo chamado coqueificação. Esse processo promove o aquecimento do carvão em ambiente fechado, ausente de ar, visando à liberação de substâncias voláteis e deletérias ao processo (MOURÃO *et al.*, 2007). Dessa forma, para iniciar o processo de

fabricação do aço, a carga metálica (minério de ferro granulado e sinter), o combustível sólido (coque) e os fundentes (calcário, dolomita, etc) são inseridos no alto forno.

O alto forno é um reator cilíndrico cujo objetivo é produzir uma liga, no estado líquido, denominada ferro gusa através do processo denominado fusão redutora. Nesse processo, com o metal no estado líquido, ocorre a separação de impurezas como a sílica e o calcário por meio de diferença de densidade para a formação da escória de alto forno.

O ferro gusa é então separado da escória e direcionado para a etapa de dessulfuração que tem como objetivo principal a redução dos teores de enxofre. A redução ocorre com a introdução de agentes dessulfurantes dentro do gusa líquido, assim, ocorre a formação de sulfetos insolúveis que por diferença de densidade serão absorvidos pela escória, formando a escória de dessulfuração. A remoção do enxofre do ferro gusa ocorre em etapa anterior ao processo de transformação do ferro gusa em aço, pois é necessária a criação de um ambiente redutor, diferente do ambiente oxidante promovido nos convertedores (MOURÃO *et al.*, 2007).

A etapa seguinte do processo siderúrgico é o refino. O gusa líquido é levado então para a aciaria para ser transformado em aço nos fornos a oxigênio. O convertedor comumente utilizado é chamado LD (Liz-Donawitz), que promove a criação de um ambiente oxidante via a injeção de oxigênio de alta pureza no interior do banho metálico, reduzindo de forma significativa a porcentagem de carbono. As impurezas oxidadas pelo oxigênio injetado originam a escória de aciaria (RIZZO, 2006).

Ainda na aciaria, a liga metálica, agora com teores de oxigênio dentro dos limites estipulados para ser classificado como aço, é direcionada para o refino secundário cuja função é a adição de elementos de liga (metais adicionados em menor proporção para conferir mudanças na microestrutura e imbuir a liga metálica de propriedades diversas) e promover o ajuste adequado da composição do aço para o produto final. Por fim, o aço irá para a etapa de lingotamento, onde é solidificado em uma forma mais conveniente para posterior aplicação (SILVA, 2011).

3.4 Escórias

Coprodutos são materiais resultantes do processo de produção do aço que podem servir como alternativa a matéria prima em substituição a outros materiais. Um dos coprodutos mais importantes na fabricação do aço são as escórias.

As escórias são geradas ao longo do processo de refino do aço. São essenciais ao processo siderúrgico, pois são responsáveis por absorverem os elementos indesejáveis, além de servirem como um isolante do banho metálico evitando a perda de calor para o ambiente. A separação das impurezas ocorre por imiscibilidade e por diferença de densidade. Cada etapa do processo siderúrgico envolve a geração de escórias com composições e características diferentes. Além da variabilidade do processo, as escórias podem adquirir características diferentes de acordo com a forma que são resfriadas (MOURÃO *et al.*, 2007).

As escórias separadas do processo siderúrgico podem ser resfriadas de formas diferentes, sendo as mais utilizadas o resfriamento lento realizado ao ar, permitindo a solidificação e cristalização da escória e o resfriamento rápido por ação de jatos de água sob alta pressão, impedindo a cristalização e tornando a estrutura amorfa, caracterizando o processo chamado de granulação. Existem outros métodos como o resfriamento rápido por ação de ar comprimido, o resfriamento rápido por ação de jato de água em um tambor rotativo, gerando uma escória amorfa e em formas de pelotas, e o vazamento da escória fundida em um local com água, fazendo com que a escória se resfrie rapidamente e o vapor de água penetre na mesma tornando-a porosa (SASAKI *et al.*, 2015; KANDA *et al.*, 2010)

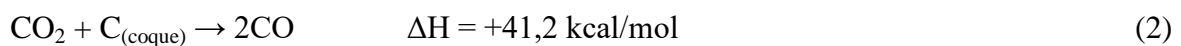
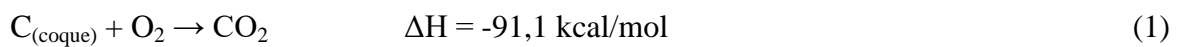
As escórias em geral são compostas por óxidos, como SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO , e silicatos como FeO.SiO_2 , MnO.SiO_2 e CaO.SiO_2 . São também os resíduos de maior geração na produção do aço, responsáveis por aproximadamente 2/3 da geração de resíduos numa indústria siderúrgica (IAB, 2018).

3.4.1 Escória de alto forno

Na etapa de fusão redutora que ocorre no alto forno, a carga metálica (minério de ferro e sinter) e o coque são introduzidos no topo do reator e percorrem um sentido contrário aos

gases resultantes da combustão do coque na base do forno. O minério de ferro e o coque são carregados de forma a comporem camadas alternadas de minério e coque. Todas as matérias primas introduzidas no processo possuem impurezas como a sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). À medida que o coque sofre combustão, a carga vai sendo aquecida e o material sofre alterações na composição química.

O oxigênio é injetado sob pressão na base do alto forno pelas ventaneiras e serve para promover a combustão do coque e outros redutores. Finos de carvão também são injetados na base do forno como fontes de energia auxiliar. Na zona de combustão ocorrem as seguintes reações (MOURÃO *et al.*, 2007):



O termo ΔH utilizado na termodinâmica significa a variação de entalpia do sistema, também chamado de calor da reação. Se o ΔH for negativo o sistema libera calor (reação exotérmica) e se for positivo, o sistema precisa absorver calor para a reação ocorrer (reação endotérmica). Das reações apresentadas duas são exotérmicas, ou seja, são processos espontâneos e ocorrem com a liberação de calor. A reação 1 trata da combustão do coque na região próxima às ventaneiras, o que gera grande quantidade de calor fazendo com que nessa região as temperaturas possam atingir até 2400°C (MOURÃO *et al.*, 2007). A essa temperatura o CO_2 possui uma instabilidade e o excesso de calor e carbono (coque) nessa região propicia a ocorrência da reação 2, chamada reação de Boudouard. Desta forma, as reações que ocorrem nessa região do alto forno podem ser representadas termodinamicamente pela reação 3. Essa reação fornecerá um gás rico em CO que atuará como agente redutor do minério de ferro. A Figura 2 mostra a variação da temperatura dentro do reator.

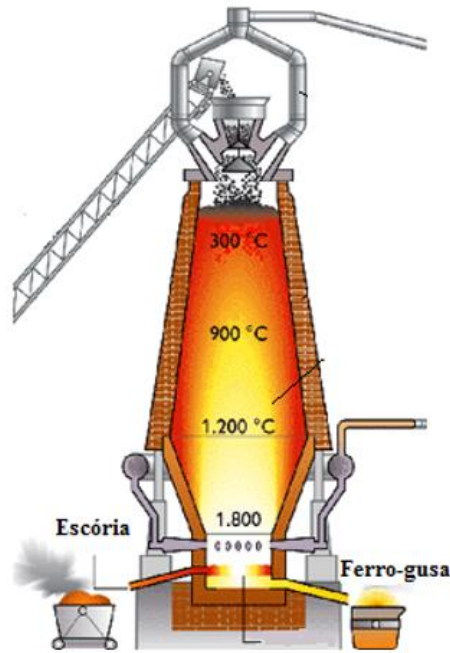
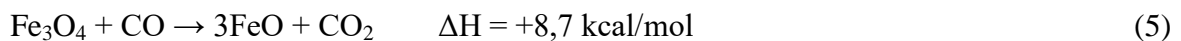
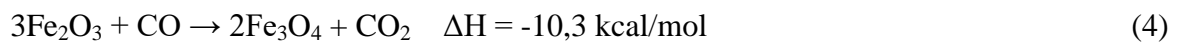
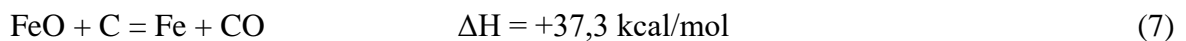


Figura 2 - Esquemática da variação de temperatura dentro do alto forno. Fonte: adaptado de ALTO FORNO (2009).

As reações de redução ocorrem em regiões superiores do alto forno e podem ser representadas em três etapas pelas seguintes reações (MOURÃO *et al.*, 2007):

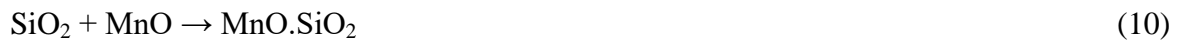


Essas são chamadas reações indiretas, em geral são levemente exotérmicas. Devido às altas temperaturas, o gás gerado nesta etapa é reduzido pelo carbono como mostrado na reação 2. Combinando as reações 6 e 3, pode-se reduzir as reações que ocorrem na base do alto forno como a reação 7 de redução direta da Wüstita (FeO) (MOURÃO *et al.*, 2007):



O minério é reduzido até transformar-se na sua forma metálica e é armazenado no seu estado líquido no cadinho, região na base do alto forno. Além do minério, as impurezas também sofrem reações de redução. A escória é resultante das reações entre os óxidos ganga do minério e dos fundentes e se acumulam acima do metal líquido. As reações que ocorrem para a formação da escória são (MOURÃO *et al.*, 2007):





O gusa líquido é vazado por um furo na base do forno, conforme apresentado na Figura 2, para a panela de gusa. Após o vazamento completo do gusa, a escória é vazada para o pote de escória e direcionada para o local onde será despejada e resfriada.

Apesar da variabilidade do processo de produção do aço nas diversas indústrias no Brasil, a escória de alto forno possui uma composição química típica apresentada na Tabela 1, em que predominam elementos como cálcio, silício, alumínio e magnésio.

Tabela 1 - Composição típica de escória de alto forno. Fonte: adaptado de ARCELORMITTAL (2015a).

Elemento	% em massa
Óxido de ferro	0,45
Dióxido de silício	33,65
Óxido de alumínio	12,42
Óxido de cálcio	41,60
Óxido de magnésio	7,95
Óxido de titânio	0,73

3.4.2 Escória de dessulfuração

A etapa de dessulfuração é fundamental para a obtenção de um aço de qualidade. A dessulfuração pode ocorrer em dois reatores diferentes, dependendo de como a usina integrada se organiza: carro torpedo ou panela de transferência de gusa.

Em ambos os casos o processo consiste na injeção de agentes dessulfurantes no banho metálico para formação de sulfetos insolúveis. Existem diversas formas para introduzir os dessulfurantes no processo, conforme apresentado na Figura 3, sendo a injeção através de uma lança o mais usado. Os materiais que podem ser utilizados são magnésio, carbureto de cálcio e cal, sendo os dois últimos os mais empregados nas siderúrgicas (SILVA, 2011).

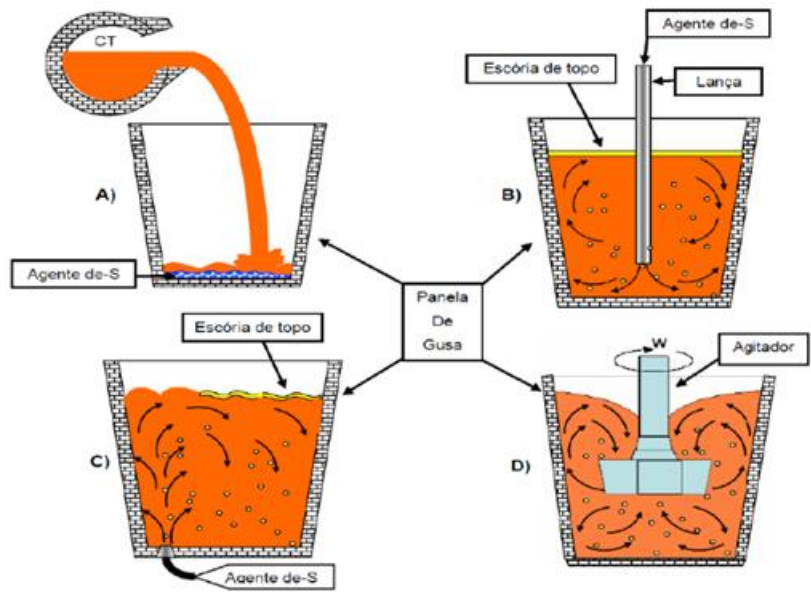
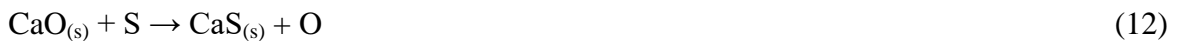


Figura 3 - Tipos de dessulfuração em panela. Fonte: NASCIMENTO (2015).

A cal constitui-se um dessulfurante barato e de alta disponibilidade. A dessulfuração pode ocorrer pela reação 12:



Para se aumentar a eficiência, a granulometria deve ser tal que permita uma maior superfície de contato e melhor dissolução do material.

O carbureto de cálcio é uma solução barata e eficiente que, em contato com o metal líquido, o composto sofre as seguintes reações:



A cal obtida da reação 14 também ajuda na dessulfuração através da reação 12. A criação de um ambiente redutor é extremamente necessária ao processo. O rejeito oriundo desse processo formará a escória de dessulfuração, cuja composição típica é mostrada na Tabela 2, onde se observa a predominância dos elementos CaO, Al₂O₃ e FeO.

Tabela 2 - Composição química típica da escória de dessulfuração. Fonte: adaptado de GONÇALVES (2016).

Elemento	% em massa
Óxido de ferro	10,5
Dióxido de silício	9,9
Óxido de alumínio	5,2
Óxido de cálcio	54,6
Óxido de magnésio	3,2

3.4.3 Escória de aciaria

O ferro gusa líquido é uma liga com grande quantidade de impurezas. A etapa da aciaria é responsável pelo refino químico. O processo consiste na injeção de oxigênio no banho metálico por meio de uma lança refratária conforme a Figura 4, com o objetivo de promover a oxidação de impurezas. As reações ocorrem em ordem de afinidade do elemento com o oxigênio, conforme apresentado nas seguintes reações (MOURÃO *et al.*, 2007):

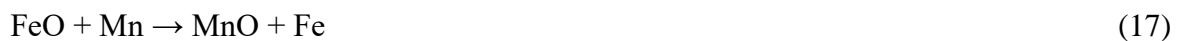




Figura 4 - Esquema de um convertedor LD. Fonte: adaptado de CONVERTEDOR LD (2015)

A etapa de refino do aço pela aciaria LD (Linz-Donawitz) utiliza um convertedor para diminuição dos níveis de oxigênio do ferro gusa e transformá-lo em aço. O processo se inicia com o preenchimento do convertedor com sucata metálica e ferro gusa líquido oriundo da etapa de dessulfuração. O equipamento é alimentado também com fundentes (CaO , CaF_2) e refrigerantes (CaCO_3) que possuem funções diferentes como tornar a escória mais fluida ou controlar a temperatura do banho metálico. A oxidação das impurezas ocorre mediante injeção de oxigênio e permite a redução dos teores de carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre. Esses elementos oxidados formarão a escória de aciaria. Para finalizar o processo o convertedor é basculado despejando o aço pelo furo de corrida na panela de aço, quando todo o aço é vazado e o volume do líquido chega na escória, o vazamento é interrompido e a escória é despejada no pote de escória (SILVA, 2011).

A escória de aciaria também possui composição típica variável, predominando os elementos cálcio, silício, ferro e magnésio, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição típica da escória de aciaria LD. Fonte: adaptado de ARCELORMITTAL (2015b).

Elemento	% em massa
Óxido de cálcio	23-46
Óxido de magnésio	5-13
Dióxido de silício	11-15
Óxido de alumínio	0,8-4
Ferro total	14-22

3.5 Problematização do fósforo em meio aquoso

O fósforo e o nitrogênio em meio aquoso são nutrientes que constituem complemento nutricional para organismos aquáticos. Em certas quantidades esses elementos podem estimular o processo de eutrofização (DEZOTTI *et al*, 2008).

O fósforo em ambientes aquáticos possui duas origens: (i) fontes naturais, que estão diretamente relacionados ao teor do elemento presente nos minerais primários de rochas da bacia hidrográfica (bacia de drenagem) e da decomposição de organismos do meio ambiente, e (ii) fontes artificiais, caracterizado pelo aumento do nutriente oriundo de atividade humana (ESTEVES, 1998). Alguns exemplos de fontes artificiais são o esgoto doméstico, foco deste trabalho, e a atividade industrial.

O fósforo pode estar presente nos efluentes nas seguintes formas (IAWQ, 1995):

- Inorgânica, representada pelos fosfatos e ortofosfatos, originada em grande parte do despejo de produtos de químicos como detergentes e produtos de limpeza.
- Orgânica, de origem fisiológica, geralmente ligada a compostos orgânicos.

De acordo com VON SPERLING *et al.* (2009), 50% da concentração de fósforo contido no esgoto doméstico vem do uso de detergentes. O elemento é despejado na natureza na forma de polifosfatos solúveis que podem formar ortofosfatos, após a reação de hidrólise. As formas inorgânicas variam conforme o pH e se apresentam como: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4^- . Conforme apresentado por SAWYER *et al.* (1994), o esgoto doméstico pode concentrar 2 a 3 mg/L de fósforo para sua forma inorgânica e de 0,5 a 1 mg/L para as formas orgânicas.

Em regiões populosas e de alta atividade industrial, as fontes artificiais de fósforo geram mais impactos negativos que as naturais. (ESTEVES, 1998). Eutrofização causada por atividade humana é chamada eutrofização cultural (CHAO, 2006). Esse processo pode ser caracterizado pelo crescimento excessivo de plantas aquáticas e a reprodução de organismos acima de níveis considerados normais, causando prejuízos econômicos, principalmente em hidrelétricas, ao meio ambiente e a saúde pública.

3.5.1 Eutrofização de corpos d'água

A eutrofização é caracterizada pelo crescimento excessivo de organismos e plantas aquáticas por meio de um enriquecimento do ambiente com nutrientes, atingindo níveis prejudiciais aos corpos d'água. A presença de fósforo cria condições favoráveis ao crescimento de algas, fito e zoo-plâncton. Segundo VON SPERLING *et al.* (2009), os principais prejuízos causados pelo processo de eutrofização são:

- Mortandades de peixes em função da anaerobiose, toxicidade por amônia.
- Elevação dos custos de tratamento de efluentes devido à remoção de algas, cor, cheiro, sabor, odor, custos com maior consumo de produtos químicos.
- Toxicidade do efluente: toxinas produzidas por cianobactérias possuem características de persistência, permanecendo no efluente mesmo após tratamento, reduzindo, assim, a sua possibilidade de uso.
- Surgimento de condições anaeróbicas nos corpos d'água. Com a fartura de nutrientes, ocorre um crescimento de bactérias heterotróficas que se alimentam de matéria orgânica e consomem o oxigênio dissolvido na água. O crescimento de algas na superfície impede a passagem de luz, fundamental para a ocorrência da fotossíntese, dificultando a produção de oxigênio.

A eutrofização causa impactos negativos significativamente maiores em corpos d'água estagnados como lagos ou reservatórios, mas também podem causar danos em cursos d'água que escoam lentamente (IAWQ, 1995). Os efeitos do processo de eutrofização podem ser potencializados devido à mobilidade dos corpos hídricos que levam a contaminação para outros lugares.

O esgoto doméstico apresenta composições diferentes para cada região, mas a concentração de nutrientes pode ser representada dentro das faixas apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Contribuições per capita e concentrações de nitrogênio e fósforo em esgoto doméstico bruto. Fonte: adaptado de VON SPERLING (2005).

Parâmetro	Contribuição per capita (g/habitante.dia)	Concentração (mg/L)
Nitrogênio total	6,0 - 10,0	35 - 60
Nitrogênio orgânico	2,5 - 4,0	15 - 25
Amônia	3,5 - 6,0	20 - 35
Nitrito	≈ 0	≈ 0
Nitrato	0,0 - 0,2	0 - 1
Fósforo total	0,7 - 2,0	4 - 12
Fósforo orgânico	0,2 - 0,8	1 - 5
Fósforo inorgânico	0,5 - 1,2	3 - 7

3.6 Principais formas de remoção de fósforo

A remoção de fósforo em tratamento de esgoto pode ser feita de duas formas: por processo biológico e/ou físico-químico.

Remoção biológica

O tratamento biológico consiste em criar condições propícias para que um determinado grupo de bactérias especiais, consumidoras de fósforo, possam se desenvolver. O controle do sistema com a alternância de condições aeróbicas e anaeróbicas permite que esses organismos possam absorver fósforo em proporções superiores às proporções absorvidas em condições normais. Por fim, com o devido tratamento do esgoto para retirada dessas bactérias, retira-se também o fósforo absorvido pelas mesmas (CHAO, 2006).

A remoção biológica apresenta vantagens em relação ao processo físico-químico como o melhor custo benefício, porém, o maquinário necessário é mais caro e o processo mais complexo. A remoção de fósforo proposta neste trabalho segue princípios físico-químicos, por isso o método biológico não é enfatizado.

Remoção físico-química

Os efluentes oriundos do sistema de tratamento biológico convencionais ainda apresentam altos teores de fósforo. Dessa forma, os métodos físico-químicos são usados como auxiliares no processo de redução do fósforo até padrões determinados pela legislação brasileira.

O tratamento apresenta vantagens como o baixo custo de implementação em novas unidades de estações de tratamento e a boa qualidade do efluente após o tratamento (CHAO, 2006). As desvantagens podem ser atribuídas ao uso de produtos químicos e a grande geração de lodo (MORITA *et al.*, 1998).

Os processos físico-químicos mais relevantes são: (i) precipitação utilizando-se de sais metálicos ou cal hidratada e (ii) adsorção.

O tratamento por precipitação de sais metálicos é baseado na utilização de sais de alumínio e ferro para liberação de seus íons para a formação e precipitação de fosfatos. Dentre esses íons, o íon férrico desempenha um papel fundamental na remoção do fósforo (ESTEVES, 1998). A precipitação de fosfatos por íons férricos ocorre por adsorção química ou física de espécies fosfatadas à superfície de partículas de hidróxido de ferro hidratado ou através do fosfato férrico (ESTEVES, 1998). A eficiência da remoção de fosforo por precipitação química é em torno de 95% (NUNES, 2004). A precipitação por íons de alumínio funciona da mesma forma, formando fosfatos de alumínio.

A adição de cal hidratada é uma alternativa para o tratamento, porém apresenta os mesmos efeitos deletérios como geração de lama, sua eficiência é comparativamente menor que os íons metálicos. Os aspectos econômicos ainda constituem obstáculos para utilização do material em larga escala.

A remoção do fósforo por adsorção é considerada uma excelente técnica pois é eficaz até em baixas concentrações de fósforo. O processo torna-se interessante por apresentar a vantagem da possibilidade de recuperação do elemento adsorvido (HANO *et al.*, 1997). O fósforo é um elemento importante, principalmente para a agricultura, assim técnicas que promovam a adsorção e recuperação do elemento são muito importantes.

3.7 Sistema de wetlands construídos

Observando os diversos mecanismos de remoção de fósforo de esgoto doméstico, foram criadas tecnologias para a remoção de fósforo como o sistema de lodo ativado e biorreatores de membrana, processos considerados de alto custo (CHEN *et al.*, 2014). O sistema de wetlands construídos surgiu como uma alternativa eficiente e de baixo custo para tratamento de esgoto doméstico em regiões de baixa densidade populacional que não tem capacidade de

custear um sistema caro de tratamento de esgoto. O processo se sobressai pela facilidade e baixo custo de operação (RAI *et al.*, 2013).

A aplicação de materiais de baixo custo e grande disponibilidade nesse sistema de tratamento já tem sido bastante estudada nos últimos anos como cinzas volantes, lama vermelha, alunite e hidróxido de alumínio (AGYEI *et al.*, 2002; AKAY *et al.*, 1998; ÖZACAR *et al.*, 2003; TANADA, *et al.*, 2003).

O wetland construído, também conhecido como sistema de alagados construídos, é uma tecnologia de tratamento que simula a criação de um sistema de alagado natural e já tem sido bastante utilizado nas últimas décadas para tratamento de esgoto doméstico, água residuária agrícola, águas de drenagens de minas e águas de rios poluídos (YALCUK *et al.*, 2009; HARRINGTON *et al.*, 2010, SAEED *et al.*, 2012, SAEED *et al.*, 2013; BADHE *et al.*, 2014).

Wetlands construídos são sistemas artificiais compostos por plantas aquáticas (macrófitas) e um substrato, um material filtrante que poderá servir de base para o crescimento das macrófitas e/ou superfície para o crescimento de biofilmes (SOUZA, 2004). Tradicionalmente, os materiais escolhidos como substratos na remoção de fósforo são areia, cascalhos ou outro material inerte. (VOHLA *et al.*, 2011). Ao longo de duas décadas, estudos têm sido desenvolvidos para selecionar materiais alternativos aos agregados naturais (DRIZO *et al.*, 1999).

Segundo VYMAZAL (2007), a remoção de fósforo em wetlands construídos ocorre por processos de crescimento microbiano, remoção através das plantas, adsorção pelos substratos e precipitação química. Esses dois últimos processos, conforme apresentado por BABATUNDE *et al.* (2009) e VYMAZAL (2005), são os principais responsáveis pela remoção do nutriente.

A escolha de um substrato para um wetland construído para a remoção de fósforo depende de alguns fatores: (i) capacidade de retenção de fósforo; (ii) disponibilidade do material no local; (iii) potencial de reciclagem e (iv) custo (DRIZO *et al.*, 1999).

A capacidade de retenção do fósforo depende de características físico-químicas do material como: (i) concentração de Al, Fe e Ca; (ii) área específica; (iii) porosidade; (iv) distribuição granulométrica da partícula e (v) condutividade hidráulica (BARCA *et al.*, 2012; DRIZO *et al.*, 2002; REDDY *et al.*, 1980).

3.8 Uso de escórias siderúrgicas como substratos em wetlands construídos

Atendendo às características necessárias apresentadas e visando a substituição de agregados naturais no tratamento do esgoto doméstico por meio de wetlands construídos, as escórias siderúrgicas se apresentam como grande potencial removedor de nutrientes. As mesmas possuem grandes concentrações de óxidos como CaO, Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ e MgO e o processamento do material permite um bom controle da sua granulometria e porosidade, ajudando na formação de uma superfície fortemente heterogênea (XUE *et al.*, 2009).

Alguns estudos já foram conduzidos com o intuito de investigar o uso de escórias siderúrgicas na remoção de fósforo, mas todos apresentam resultados variados, principalmente devido às diferentes condições experimentais (BOWDEN *et al.*, 2009; DRIZO *et al.*, 2002).

3.9 Mecanismos de remoção de fósforo por escórias siderúrgicas

A remoção de fósforo por escórias siderúrgicas pode ocorrer preponderantemente de duas formas: (i) adsorção de fosfatos na superfície da escória e (ii) precipitação de fosfatos de cálcio.

Adsorção de fosfatos na superfície da escória

A adsorção é um fenômeno físico-químico caracterizado pela adesão de moléculas de uma fase líquida ou gasosa a uma superfície sólida. É uma operação de transferência de massa onde a espécie que se acumula na superfície é chamada de adsorvato e a superfície sólida no qual o adsorvato se acumula é denominada adsorvente (ou adsorbente) (RUTHVEN, 1984).

As interações entre as moléculas do adsorvente e o adsorvato podem ser classificadas de acordo com a natureza das interações químicas envolvidas em: (i) adsorção física ou fisiosorção; (ii) adsorção química ou quimiosorção.

Na fisiosorção, a ligação entre o adsorvato e o adsorvente envolvem interações relativamente fracas que podem ser atribuídas às forças de van der Waals. Nessa adsorção, as

ligações ocorrem quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da fase sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). A adsorção física é extremamente rápida, não seletiva e reversível, podendo o adsorvato se desligar da superfície e passar novamente para a fase líquida em determinadas condições, caracterizando o processo de dessorção pois, neste caso, não ocorre a alteração dos orbitais atômicos ou moleculares entre as moléculas envolvidas (NASCIMENTO, 2014).

A quimiosorção corresponde a uma interação do tipo química, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, caracterizando uma ligação química. Diferentemente da adsorção física, a adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Nesse processo, nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO, 2014).

O processo de adsorção em escórias siderúrgicas foi estudado por XUE *et al.* (2009). O estudo mostrou que a escória de aciaria pode promover de forma seletiva a adsorção de fosfatos em comparação a ânions típicos de esgotos domésticos, como NO_3^- , SO_4^{4-} e Cl^- . A seletividade do fosfato foi de 44 à 450 vezes maior que a adsorção de outros ânions, o que indicam a potencialidade do material para remoção de fosfatos de soluções aquosas.

A escória de aciaria tem potencial de hidrólise em contato com a água. Submersa, a superfície da partícula de escória é carregada positivamente e fica cercada por moléculas de água ($\text{HO}-\text{H}$) devidamente orientadas com seu polo negativo alinhado à superfície. A carga positiva da escória tende a enfraquecer as forças que seguram os prótons H^+ ao oxigênio, tornando relativamente fácil a formação da hidroxila (Xue *et al.*, 2009). Devido à própria característica da escória, as concentrações de cálcio total, magnésio e alumínio dissolvidos também aumentam quando em contato com a água, devido às reações de hidrólise e ionização. As reações de hidrólise podem ser explicadas pela reação 22, que indica a reação simples dos óxidos com a água.



A formação de OH^- causa um aumento no pH que sugere uma mudança na quantidade de íons hidroxila na superfície da escória, levando a formação de uma superfície recoberta por

grupos funcionais hidroxilas (TANADA *et al.*, 2003; STUMM *et al.*, 1987). Esses grupos hidroxilas atuam em reações de complexação de íons metálicos e na troca de ligantes entre OH⁻ e os íons de fósforos presentes no efluente (XUE *et al.*, 2009). A alta porcentagem de CaO presente nas escórias resulta em um aumento do pH fazendo com que as espécies de fosfatos predominantes no efluente sejam HPO₄²⁻ e PO₄³⁻ (HUSSAIN *et al.*, 2015). Xue *et al.* (2009) sugere que a troca de ligantes é o mecanismo de adsorção de fosfato predominante nas escórias de aciaria. As hidroxilas superficiais que recobrem o óxido são trocadas por ligantes como HPO₄²⁻ e PO₄³⁻, sendo que a adsorção de fosfatos ocorre em óxidos de ferro e de alumínio conforme apresentado esquematicamente na Figura 5, pela formação de complexos bidentados e complexos monodentados. Os fosfatos são atraídos pela superfície positivamente carregada das escórias.

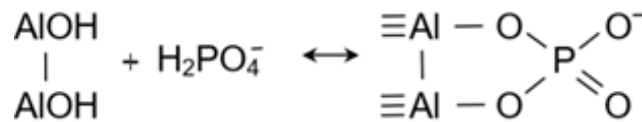


Figura 5 - Formação de complexos superficiais com ligantes. Fonte: Adaptado de STUMM (1992).

Precipitação de fosfatos de cálcio

Além da adsorção, a precipitação é considerada um método comum e bem sucedido de remoção de fosfatos de soluções aquosas. O processo ocorre pela precipitação de fosfatos com cátions como Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺ (GUAN *et al.*, 2005). De acordo com diagramas de solubilidade, os fosfatos de ferro FePO₄ e fosfatos de alumínio AlPO₄ podem se formar de maneira estável em valores de pH menores que 6,5. Fosfatos de magnésio Mg₃(PO₄)₂ são estáveis à um pH variando entre 6,6 e 7,2, mas de acordo com BOWDEN *et al.* (2009) e BARCA *et al.* (2012) o principal mecanismo de remoção de fosfatos pela escória de aciaria e de alto forno é baseado na precipitação de fosfatos de cálcio. Diversos complexos do tipo Ca-PO₄-P podem ser formados dependendo dos valores de pH, concentração de Ca⁺ e da concentração de PO₄⁻ na solução como: fosfatos de cálcio amorfos; fosfatos dicálcicos, monohidrogênio fosfato de cálcio diidratado; fosfato octacálcico, fosfato tricálcico e hidroxiapatita (XUE *et al.*, 2009), sendo este último composto elemento mais estável em altos valores de pH.

A elevada concentração de cálcio permite a dissolução do íon conforme a reação:



Segundo BARCA *et al.* (2012), o principal precipitado formado na remoção do fósforo é a hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. A elevada concentração de CaO na escória e sua dissolução em água apresentada pela reação 23 ajudam a promover uma alta concentração de Ca^+ e de OH^- no meio líquido, aumentando seu pH e criando um ambiente favorável à precipitação de hidroxiapatita, que, após formada, pode retornar à superfície da escória por adsorção e/ou cristalização. A reação de formação da hidroxiapatita é apresentada abaixo:



Dessa forma, o mecanismo pode ser representado por três fases consecutivas apresentadas na Figura 6.



Figura 6 - Mecanismo de precipitação e adsorção e/ou cristalização de hidroxiapatita em escória. Fonte: Adaptado de BARCA *et al.* (2012).

- (1) Dissolução de CaO e aumento das concentrações de Ca^+ e OH^- na solução (reação 23),
- (2) Precipitação da hidroxiapatita (reação 24) e
- (3) Adsorção e/ou cristalização na superfície da escória.

3.10 Legislação ambiental sobre o controle de fósforo no descarte de efluentes no Brasil

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) foi criado pela Lei Federal nº 6.938/81. O Conselho é composto por representantes de âmbito federal estadual e municipal, bem como representantes de organizações não governamentais, empresários e integrantes da sociedade civil organizada. Ao CONAMA compete estabelecer normas e critérios de licenciamento ambiental, padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, e decisão, em última instância administrativa, sobre as multas e outras penalidades

impostas pelo IBAMA. O conselho também estabelece normas e padrões nacionais de controle da poluição causada por veículos automotores, aeronaves e embarcações e a deliberação, sob a forma de resoluções, proposições, recomendações e moções, que visam cumprir os objetivos da Política Nacional de Meio Ambiente.

A resolução CONAMA N°357 classifica os corpos de água e estabelece os padrões de qualidade dos mesmos e cumpre o seu papel de visar os interesses da PNRS ao indicar diretrizes de gestão de padrões de emissão fósforo em efluentes, deixando o papel de definir limites de emissão para níveis mais locais.

As diretrizes para o controle da emissão de fósforo se diferencia em função das condições hidrográficas, para classe de rios diferentes. A resolução estabelece critérios de classificação dos corpos de água. A classificação observa diversos critérios específicos que visam classificar os corpos de água.

Segundo CONAMA N°357, a classificação dos corpos de água se dá segundo os seguintes critérios:

I. Classe especial

- a) destinada ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e
- c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II. Classe 1

Águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e

e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III. Classe 2

Águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aquicultura e à atividade de pesca.

IV. Classe 3

Águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

V. Classe 4

Águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

A classificação dos rios é necessária, pois os padrões de emissões de fósforo variam conforme a classe de rios. A Tabela 5 mostra os parâmetros de concentrações máximas de controle da eutrofização.

Tabela 5 - Parâmetros de controle de descarte de fósforo em diferentes ambientes. Fonte: BRASIL, 2005.

Parâmetro	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Fósforo Total (ambiente lântico)	0,020 mg P/L	0,03 mg P/L	0,05 mg P/L
Fósforo total (ambiente intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários de ambiente lântico)	0,025 mg P/L	0,05 mg P/L	0,075 mg P/L
Fosforo Total (ambiente lótico)	0,1 mg P/L	0,1 mg P/L	0,15 mg P/L

Apesar dos grandes problemas de eutrofização dos corpos de água no Brasil, ainda existem estados que não possuem legislação para controle do lançamento de fósforo (CHAO, 2006). As restrições ao controle de fósforo podem ser encontradas em legislações ambientais como a Lei N°997 do Estado de São Paulo (Decreto N° 8.468 de 8 de setembro de 1976) e a Lei N°5793 do Estado de Santa Catarina (Decreto N° 14.250, de 5 de junho de 1981).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Estação de tratamento modelo

A Figura 7 apresenta um esquema da estação de tratamento modelo usado no presente trabalho para tratamento do esgoto doméstico empregando-se diferentes tipos de escórias siderúrgicas. A estação, em escala piloto, foi desenvolvida pela Wetlands Construídos, empresa que atua no mercado de serviços de saneamento ambiental e tratamento de águas, sediada em Belo Horizonte/MG, e encontra-se instalada na siderúrgica Ternium Brasil localizada no bairro de Santa Cruz, no Rio de Janeiro/RJ. O layout da estação foi pensado para recriar um sistema de wetlands construído, com a exceção da não utilização das macrófitas.

A estação é composta das seguintes unidades, mostradas esquematicamente na Figura 7:

(1) Tanque reserva de armazenamento de 5000L, no qual o esgoto doméstico foi alimentado

(2) Bomba dosadora diafragma, empregada na operação contínua da estação que, porém encontrava-se inoperante para o desenvolvimento do presente trabalho. Por esta razão, o estudo não compreendeu a operação contínua, mas em batelada

(3) Caixa divisória de vazão, que distribui o efluente nas 3 linhas de escoamento independentes

(4) Tanques IBC de 1m³ cada, dispostas em 3 linhas de escoamento independentes

(5) Caixa de saída do efluente tratado

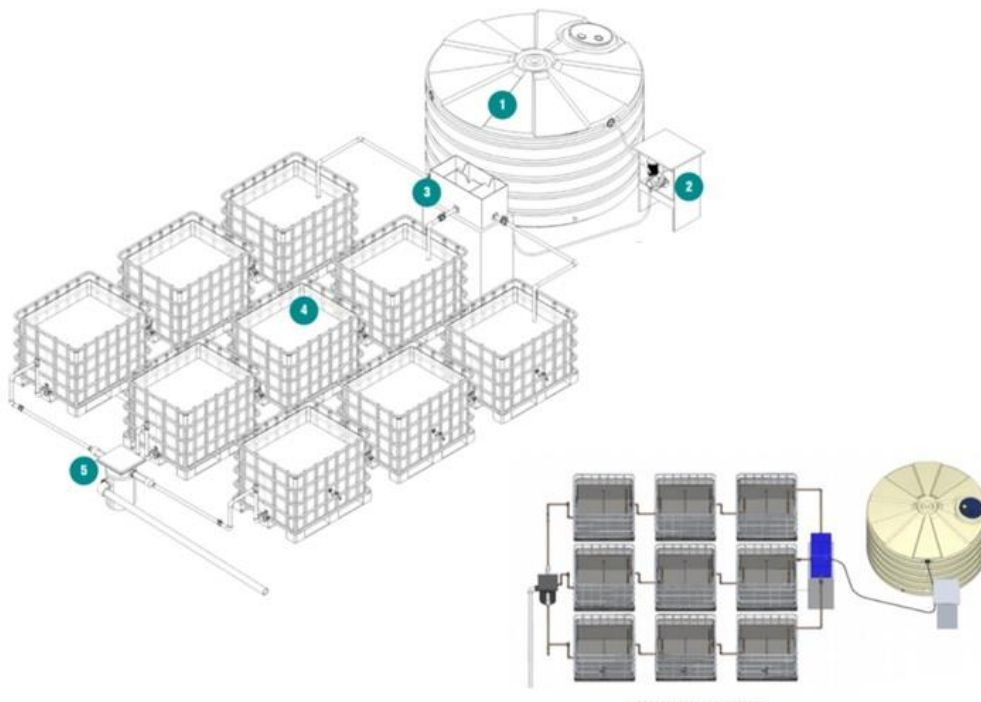


Figura 7 - Esquema da estação de tratamento modelo usada no estudo (1 - tanque de esgoto, 2 - bomba, 3 - distribuidor de vazão, 4 - tanques contendo escória, e 5 - caixa de saída). Fonte: Imagem cedida pela Wetlands Construídos.

Cada ponto de armazenamento de efluentes foi identificado por letras de A a J conforme apresentado na Figura 8. O sistema foi projetado para simular um sistema de tratamento por escoamento horizontal do fluido. O afluente (esgoto bruto usado no abastecimento da estação modelo) passaria por todo o sistema se deslocando do ponto A até os pontos D, G e J por três linhas independentes, respectivamente.

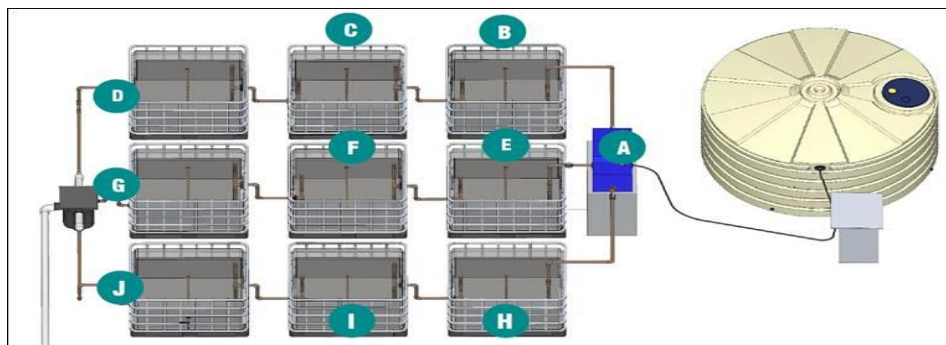


Figura 8 - Esquema da estação modelo e identificação dos pontos de interesse. Fonte: Imagem cedida pela Wetlands Construídos.

A planta foi projetada para formar 3 linhas independentes de escoamento, conforme apresentado na Figura 9. Em cada linha, colocou-se uma escória distinta.

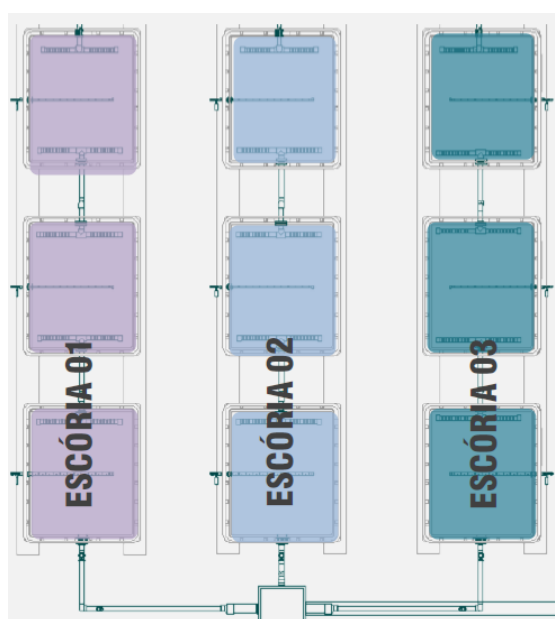


Figura 9 - Layout da unidade modelo destacando-se as linhas de escoamento.

As escórias foram colocadas da seguinte forma:

- Escória 01 – Escória de aciaria – Pontos H, I e J
- Escória 02 – Escória de alto forno – Pontos E, F e G
- Escória 03 – Escória de dessulfuração – Pontos B, C e D

A independência entre os diferentes tipos de escórias permite a avaliação comparativa dos três tipos de escórias, submetendo-as a tratamento com o mesmo tipo de esgoto. Os tanques IBC's foram preenchidos com escória até a altura de 60 cm conforme apresentado na Figura 10. As escórias foram coletadas da planta de processamento de escórias da siderúrgica logo após o resfriamento das mesmas, sem sofrerem nenhum tipo de intempérie.

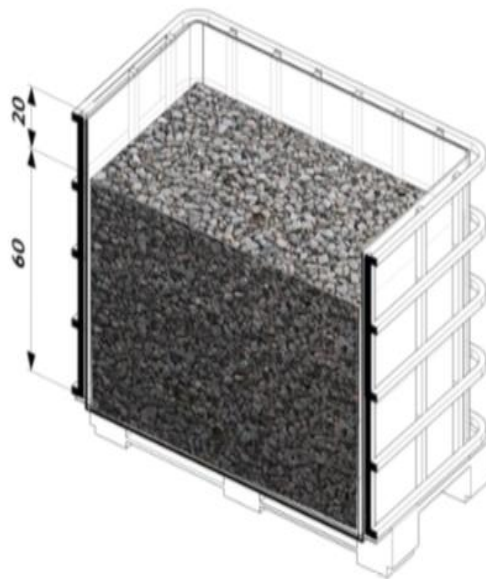


Figura 10 - Esquema do preenchimento do tanque IBC com escória. Fonte: Imagem cedida pela Wetlands Construídos.

As escórias utilizadas no estudo foram geradas diretamente na planta de processamento da siderúrgica, tendo sido peneiradas e adicionadas aos tanques selecionando um material com granulometrias entre 20 e 33 mm. Conforme recomendação do desenvolvedor da estação modelo, tamanhos menores poderiam impedir a passagem do fluxo de esgoto e tamanhos maiores poderiam diminuir a superfície de contato.

O esgoto para realização dos experimentos foi coletado de fossas sépticas da própria siderúrgica por meio de um caminhão adequado. A Figura 11 apresenta o sistema de tratamento construído conforme apresentado na planta inicial. Para dias chuvosos, o sistema era coberto conforme apresentado na Figura 12, evitando a contaminação e/ou diluição dos efluentes sob tratamento.



Figura 11 - Estação modelo construída na siderúrgica Ternium Brasil e empregada no estudo.



Figura 12 - Estação modelo com cobertura para chuvas.

4.2. Operação da estação modelo

A estação modelo de tratamento foi projetada para operar em regime estacionário, em que os tanques seriam alimentados continuamente em vazão constante de esgoto oriundo do tanque de armazenamento. Porém, devido a problemas técnicos, a bomba diafragma que abastece o sistema não se encontrava em funcionamento, assim optou-se por realizar o estudo em batelada, conforme a seguinte operação:

- Coleta do esgoto de fossas sépticas da siderúrgica Ternium por meio de caminhão e equipe especializada. O esgoto foi estocado no tanque de armazenamento da estação
- Carregamento dos tanques com escória, seguindo disposição previamente definida
- Alimentação de esgoto doméstico por meio de mangueiras conforme mostrado na Figura 13, sendo realizado apenas nos primeiros tanques de cada linha. Os demais tanques eram alimentados através do próprio sistema de tubulação que conecta os tanques em cada linha



Figura 13 - Estação de tratamento sendo abastecida.

- As amostras foram coletadas utilizando-se um conjunto de três garrafas plásticas de 500 ml. As amostras de esgoto sem tratamento foram coletadas diretamente da mangueira de

abastecimento, enquanto as amostras de esgoto tratado em cada linha de escoamento foram coletadas nos pontos D, G e J, através de saídas localizadas na base dos tanques IBC, conforme apresentado na Figura 14, após decorrido o tempo estabelecido para cada ensaio.



Figura 14 - Torneira para coleta das análises nos tanques IBC.

- Ao final de cada ensaio, todo o sistema era esvaziado através das torneiras e a estação realimentada para a realização de novos ensaios.

Diante da impossibilidade de operação contínua, duas estratégias foram adotadas para a realização do estudo, variando-se basicamente o tempo de permanência do esgoto com a escória nos tanques, bem como os parâmetros avaliados.

Estratégia 1

Na primeira fase do estudo foram feitos dois ensaios utilizando-se duas amostras distintas de esgoto (A e B) visando avaliar os elementos deletérios lixiviados pela escória durante o tratamento. As coletas foram realizadas no primeiro dia (esgoto sem tratamento) e após 7 dias de tratamento, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Tempo de permanência e pontos analisados na Estratégia 1.

Parâmetro	Pontos analisados
0 dias	A
7 dias	D, G, J

Os parâmetros avaliados nesta fase do estudo são apresentados na Tabela 7, que inclui a metodologia de análise empregada para cada parâmetro e que foi realizada no laboratório de análises de efluentes da siderúrgica Ternium Brasil.

Tabela 7 - Parâmetros analisados para caracterização do efluente na Estratégia 1.

Parâmetros	Metodologia
pH	Medidor de pH – Eletrométrico
Condutividade	Hack HQ 30D - Condutivímetro
Oxigênio dissolvido	Hack HQ 40D
Temperatura	Termômetro
Alcalinidade total	Titulação com ácido sulfúrico
Ca total	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
Mg total	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
Na total	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
K total	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
Cl₂ total	Método calorimétrico
SO₄⁻²	Método calorimétrico
F⁻ total	Eletrodo de íons seletivos
Al dissolvido	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
Ba	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
Cr	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
Fe	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
As	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
Mn	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP)
DBO	Método respirométrico
DQO	Digestão ácida a quente
Nitrito	Método colorimétrico
Nitrato	Método colorimétrico
Nitrogênio amoniacal	Método colorimétrico
Fósforo total	Método colorimétrico
Sólidos sedimentáveis	Gravimetria
Sólidos suspensos totais	Gravimetria
Sólidos voláteis	Gravimetria

Estratégia 2

Nesta fase do estudo avaliou-se a variação de determinados parâmetros em função do tempo de residência, conforme mostrado na Tabela 8. Os parâmetros analisados encontram-se mostrados na Tabela 9.

Tabela 8 - Tempo de permanência e pontos analisados na Estratégia 2.

Parâmetro	Pontos analisados
0 dias	A
1 hora	D, G, J
2 horas	D, G, J
3 horas	D, G, J
4 horas	D, G, J
1 dia	D, G, J
3 dias	D, G, J

Tabela 9 - Parâmetros analisados e métodos analíticos utilizados para a caracterização do efluente na Estratégia 2.

Parâmetros	Metodologia
pH	Medidor de pH – Eletrométrico
DQO	Digestão ácida a quente
Fósforo total	Método colorimétrico

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa, são apresentados os dados obtidos para a caracterização dos efluentes nas duas estratégias abordadas, junto com a avaliação dos parâmetros descritos para as diferentes etapas do projeto.

5.1 Caracterização do efluente na estratégia 1

A Tabela 10 e a Tabela 11 mostram os resultados da análise química para os dois ensaios realizados na estratégia 1.

Tabela 10 - Análise química do ensaio 1 empregando-se do efluente A.

Parâmetros	Ponto A	Ponto D Escória de dessulfuração	Ponto G Escória de alto forno	Ponto J Escória de aciaria
pH	8,59	12,08	10,72	11,08
Condutividade (uS/cm)	725	6130	1149	1200
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	1,01	6,28	5,25	5,85
Temperatura (°C)	28	27,3	27,4	27,6
Alcalinidade Total (mg/L)	334	1052	142	182
Ca Total (ppm)	29,63	967,4	97,93	64,94
Mg Total (ppm)	3,142	22,63	0,762	1,302
Na Total (ppm)	35,08	289,4	93,61	128,9
K total (ppm)	15,02	56,13	58,19	38,48
Cl₂ total (mg/L)	0	1,89	0,03	0,08
SO₄⁻² (mg/L)	4	530	104	42
F⁻ Total (mg/L)	0,197	0,245	0,465	0,23
Al dissolvido (mg/L)	0,546	0,762	0,189	0,614
Ba (ppm)	0,017	0,086	0,039	0,012
Cr (ppm)	0,001	0,001	0,001	0,001
Fe (ppm)	0,441	1,32	0,234	3,925
As (ppm)	0,001	0,001	0,001	0,001
Mn (ppm)	0,078	0,11	0,013	0,164
DBO (mg/L)	57	13	16	14
DQO (mg/L)	164	229	72	68
Nitrito (mg/L)	0	37	4	3
Nitrato (mg/L)	0,3	4,8	0,1	0,3
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	53,7	8,1	3,06	1,51
Fósforo Total (mg/L)	4,333	1,343	0,135	0,235
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	< 0,10	0,2	<0,10	0,1
Sólidos Suspensos totais (mg/L)	69	63	15	63
Sólidos Voláteis (mg/L)	54	7	9	7

Tabela 11 - Análise química do segundo ensaio empregando-se efluente B.

Parâmetros	Ponto A	Ponto D Escória de dessulfuração	Ponto G Escória de alto forno	Ponto J Escória de aciaria
pH	8,13	12,26	10,83	11,1
Condutividade (uS/cm)	970	6070	777	790
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	11,24	4,15	5,14	5,14
Temperatura (°C)	23,5	24	23,8	23,9
Alcalinidade Total (mg/L)	222	1275	140	200
Ca Total (ppm)	45,59	580,2	54,41	42,08
Mg Total (ppm)	15,36	0,496	0,067	0,068
Na Total (ppm)	195,3	195,1	164,2	179,2
K total (ppm)	20,54	33,02	45,39	30,85
Cl₂ total (mg/L)	0,28	1,43	0	0,04
SO₄⁻² (mg/L)	26	450	63	12
F⁻ Total (mg/L)	0,199	0,264	0,503	0,227
Al dissolvido (mg/L)	0,015	0,017	0,165	0,326
Ba (ppm)	0,009	0,071	0,032	0,009
Cr (ppm)	0,003	0,003	0,003	0,003
Fe (ppm)	0,135	0,074	0,057	0,107
As (ppm)	0,008	0,008	0,001	0,001
Mn (ppm)	0,107	0,001	0,001	0,001
DBO (mg/L)	9	5	6	8,5
DQO (mg/L)	207	196	61	71
Nitrito (mg/L)	2	66	4	3
Nitrato (mg/L)	0,6	2,4	0,5	0,4
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	104,7	24,8	10,6	12,2
Fósforo Total (mg/L)	2,789	0,201	0,241	0,309
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	0,5	0,1	0,1	0,1
Sólidos Suspensos totais (mg/L)	80	6	9	12
Sólidos Voláteis (mg/L)	38	2	5	8

Composição do esgoto bruto utilizado

As amostras de esgoto A e B utilizados no estudo apresentam variabilidade na sua composição devido à própria origem natural do efluente. Ambos são caracterizados pelo alto teor de nutrientes como fósforo total (entre 2,8 e 4,3 mg/L) e nitrogênio amoniacal (entre 53,7 e 104,7 mg/L): o esgoto A com maior concentração de fósforo total e o esgoto B com maior teor de nitrogênio amoniacal.

pH, condutividade e alcalinidade.

Como apresentado nas Tabelas 10 e 11, os valores de pH do esgoto alimentado (na faixa de pH 8,1-8,6) aumentaram após contato com todas as escórias. Observou-se um aumento distinto no pH do esgoto tratado dependendo da escória usada, i.e., para 10,7-10,8 com a escória de alto forno, para 11,1 com a escória de aciaria, e para 12,1-12,3 para a escória de dessulfuração. O abrupto aumento do pH pode ser atribuído à dissolução do CaO (BARCA *et al.*, 2012; HUSSAIN *et al.*, 2014) como apresentado na equação 23. Conforme VOHLA *et al.* (2011), materiais ricos em óxidos, principalmente óxido de cálcio, tendem a gerar produtos lixiviados básicos, logo pode-se inferir a grosso modo que o teor de CaO nas escórias usadas variou na seguinte proporção: escória de alto forno < escória de aciaria << escória de dessulfuração, o que apresenta certa concordância com as composições típicas apresentadas nas Tabelas 1, 2 e 3. CAMARON *et al.* (2009) utilizou escória de alto forno em uma wetlands em processo semelhante obtendo um produto com pH superior à 11,52, já CHA *et al.* (2006) utilizou escória de aciaria obtendo um pH médio de 11, logo os valores obtidos corroboram a literatura.

Os valores de condutividade do afluente para os esgotos A e B foram de 725 e 970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e os valores obtidos no efluente para as escórias de dessulfuração, aciaria e alto forno dos ensaios 1 e 2 foram 6130, 1149, 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 6070, 777, 790 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. As variações nos valores de condutividade podem ser atribuídas à maior ou menor dissolução de íons condutores de cada escória. A escória de dessulfuração apresentou o maior valor de condutividade e corresponde também aos maiores valores de pH e de alcalinidade total.

Os valores de alcalinidade total do afluente para os esgotos A e B foram de 334 e 222 mg/L e os valores obtidos após o tratamento para as os ensaios 1 e 2 foram 1052, 142 e 182 mg/L e 1275, 140 e 200 mg/L. Pode-se observar um decréscimo nos valores de alcalinidade

para as escórias de aciaria e alto forno e um aumento pronunciado na escória de dessulfuração que, aliado ao elevado pH ($\text{pH} > 12$) pode indicar a presença de hidróxidos e carbonatos.

Fósforo total

Por meio dos resultados pode-se observar que os valores médios da concentração de fósforo total (mg/L) no afluente e no efluente, sofrem um decréscimo acentuado. A redução do fósforo ocorre para todas as escórias e os resultados demonstram a eficácia do tratamento proposto. A eficiência calculada pela equação 25 para todas as escórias nos ensaios 1 e 2 encontra-se apresentadas na Tabela 12.

$$E = 100 (A_f - E_f) / A_f \quad (25)$$

Onde:

E = Eficiência de remoção (%);

A_f = Concentração afluente média (mg/L);

E_f = Concentração efluente média (mg/L).

Tabela 12 - Eficiência no tratamento na remoção de fósforo.

Ensaio	Escória de Dessulfuração	Escória de Aciaria	Escória de Alto Forno
Ensaio 1	69,0%	96,9%	94,6%
Ensaio 2	92,8%	91,3%	88,9%
Média	80,9%	94,1%	91,8%

As escórias de aciaria e de alto forno mostraram-se mais eficientes na remoção de fósforo. A escória de dessulfuração apresentou uma menor eficiência na remoção no ensaio 1, neste caso, o alto valor do pH aliado ao alto valor de alcalinidade pode indicar a presença de carbonatos e hidróxidos. A presença de carbonatos pode levar a uma competição no consumo de Ca para a formação de CaCO_3 limitando a precipitação da hidroxiapatita. Porém, a concentração de Ca total nos esgotos tratados com escória de dessulfuração foi em média 10 vezes maior que nos tratamentos com as demais escórias. Assim, pode-se supor ainda que a presença de CaS na escória de dessulfuração produzida pela adição de agentes dessulfatantes como carbureto de cálcio (reação 13) também afete na eficiência da remoção de fósforo; tem-

se que a concentração de SO_4^{2-} é muito maior no efluente tratado com escória de dessulfuração que com o uso das demais duas escórias.

Conforme apresentado a remoção de fósforo pode ocorrer por dois mecanismos: (i) adsorção de fosfatos de cálcio na superfície da escória por meio da troca de ligantes de íons OH^- por íons fosfatos em moléculas de alumínio e silício, e (ii) precipitação de fosfatos de cálcio, predominantemente hidroxiapatita devido à sua estabilidade em altos valores de pH e seu processo ser influenciado pelo alto teor de Ca^{+2} e OH^- no líquido.

A eficiência do tratamento do esgoto com as escórias de aciaria e de alto forno são condizentes com os valores encontrados na literatura. Existem muitos estudos que utilizam escórias de siderurgia como substratos em wetlands na remoção de fósforo de esgoto, porém devido as diferentes formas de operação é necessário ter cautela ao comparar os resultados. KIM *et al.* (2006) e CHA *et al.* (2007) utilizam escória de aciaria em seus estudos. O primeiro utilizou solução aquosa sintética de íons de fósforo e cálcio com concentrações entre 40-80 mg/L conseguindo uma remoção média de 90,4%, o segundo utilizou de uma mistura de escória de aciaria e solo obtido de um rio na Coréia do Sul obtendo remoção próxima a 100%. Já GUSTAFSSON *et al.* (2008) utilizaram escória de alto forno obtendo valores de remoção superiores a 95%. CAMARON *et al.* (2003) e OGUZ (2004) também utilizaram escória de alto forno para remoção de fósforo obtendo valores próximos a 99%.

Dissolução de íons e elementos importantes

As variações de elementos foram comparadas com os valores estipulados com a ABNT NBR 10006:2004. A concentração de íons e metais dissolvidos importantes incluindo: F, Ba, Cr, Fe, As e Mn sofreram nenhuma ou mudanças irrelevantes após o tratamento. Houve um aumento pouco expressivo de cálcio total na escória de aciaria para ambos ensaios. Na escória de alto forno, a concentração de cálcio aumentou no primeiro ensaio e diminuiu no segundo ensaio em pequena quantidade, concluindo que as duas escórias não alteraram de forma significativa a variação de Ca. Ao contrário, as concentrações de cálcio elemento foram maiores no efluente tratado com a escória de dessulfuração variando de 29,63 para 967,4 ppm no primeiro ensaio e 45,59 para 580,2 ppm no segundo ensaio. O aumento do cálcio pode ser atribuído à dissolução do óxido de cálcio como apresentado na equação 23.

O magnésio total diminuiu para as escórias de aciaria e alto forno em ambos ensaios, já na escória de dessulfuração a concentração aumentou bastante no primeiro ensaio conduzido e

diminuiu no segundo. Elementos como: Mg, Na, Al e íons nitrito e nitrato sofreram variações positivas e negativas, mas mantiveram-se dentro dos limites estipulados pela NBR 10006:2004. No geral, o resultado com as escórias de aciaria e de alto forno foram comparativamente melhores, com redução nos teores analisados, comportamento contrário do obtido com a escória de dessulfuração.

A variação de sulfeto foi grande para escória de dessulfuração tendo um aumento de 13250% no primeiro ensaio e de 1730% no segundo, ultrapassando os limites estipulados pela a NBR 10006:2004, que discorre sobre limite máximo de concentração no extrato obtido no ensaio de solubilização. O aumento do íon pode ser atribuído à característica da escória que é oriunda do processo de dessulfuração e contém uma concentração maior de enxofre.

5.2 Caracterização do efluente na estratégia 2

O objetivo da estratégia 2 é analisar a variação de determinados parâmetros em função do tempo. Os resultados obtidos dos efluentes são mostrados nos gráficos:

5.2.1 Variação do pH com o tempo

O pH aumentou rapidamente com o tempo em todos os ensaios realizados (Figuras 15 a 17), evidenciando que a reação de dissolução do CaO presente nas escórias é rápida, apesar do sistema não ter sido operado de maneira contínua.

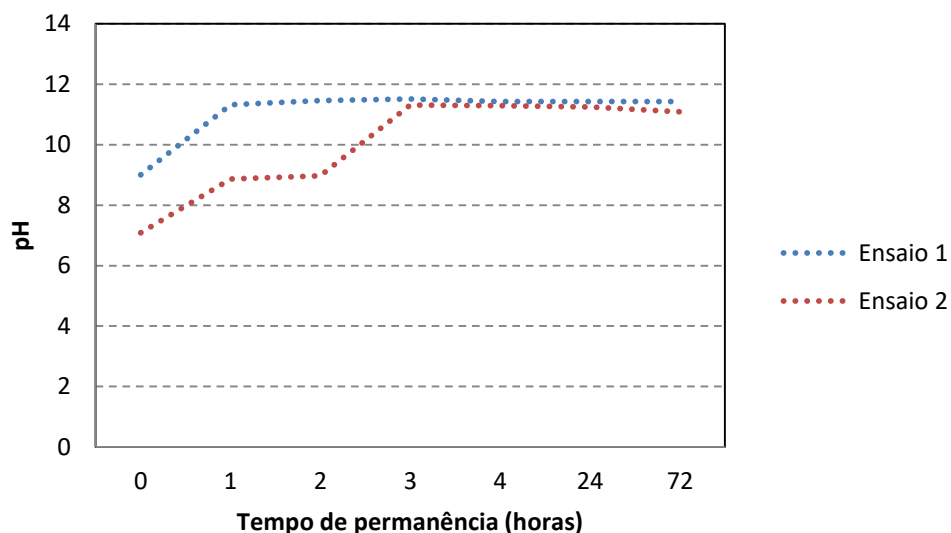


Figura 15 - Variação de pH com o tempo no tratamento com a escória de dessulfuração.

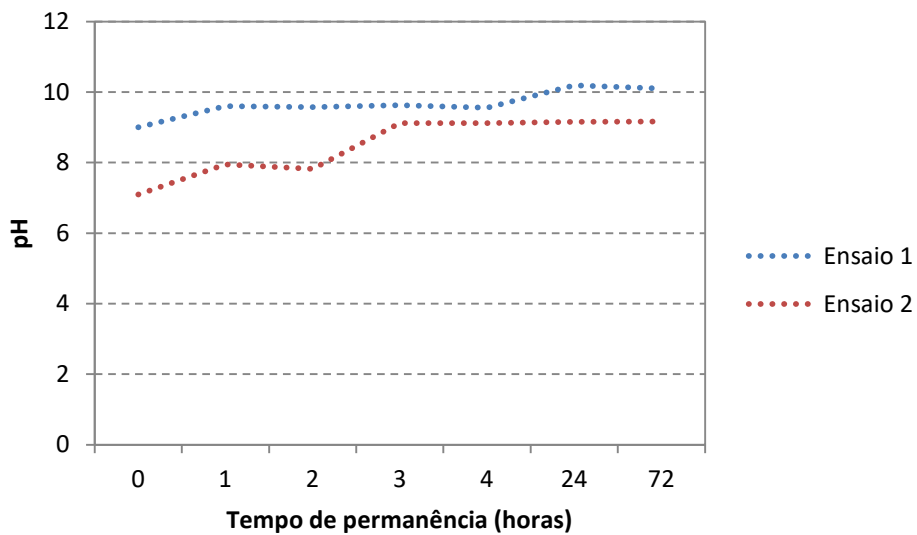


Figura 16 - Variação de pH com o tempo no tratamento com a escória de alto forno

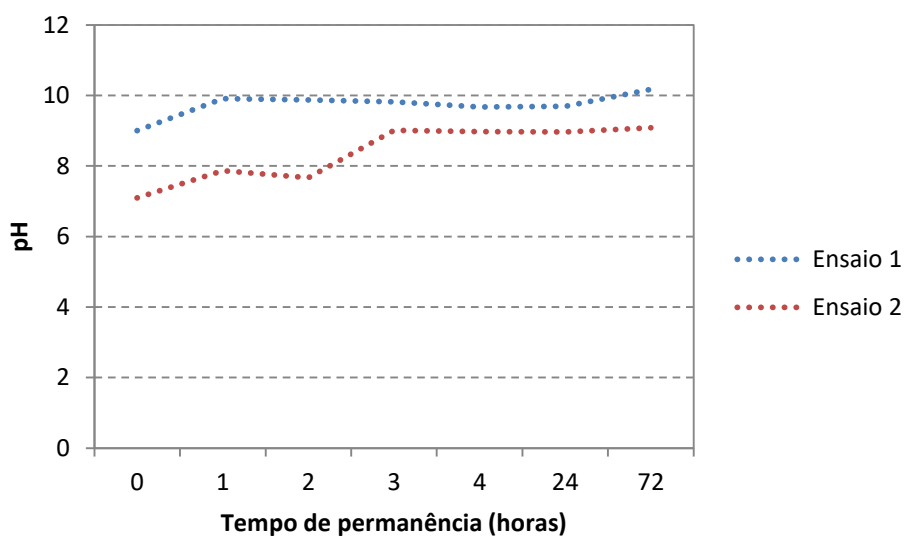


Figura 17 - Variação de pH com o tempo no tratamento com a escória de aciaria

5.2.2 Variação do fósforo com o tempo

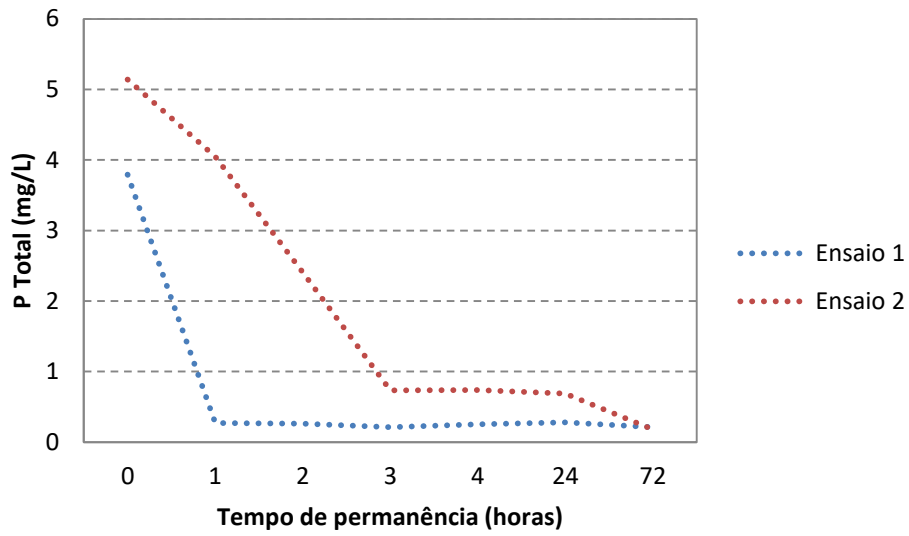


Figura 18 - Variação da concentração de fósforo no tratamento com escória de dessulfuração com o tempo

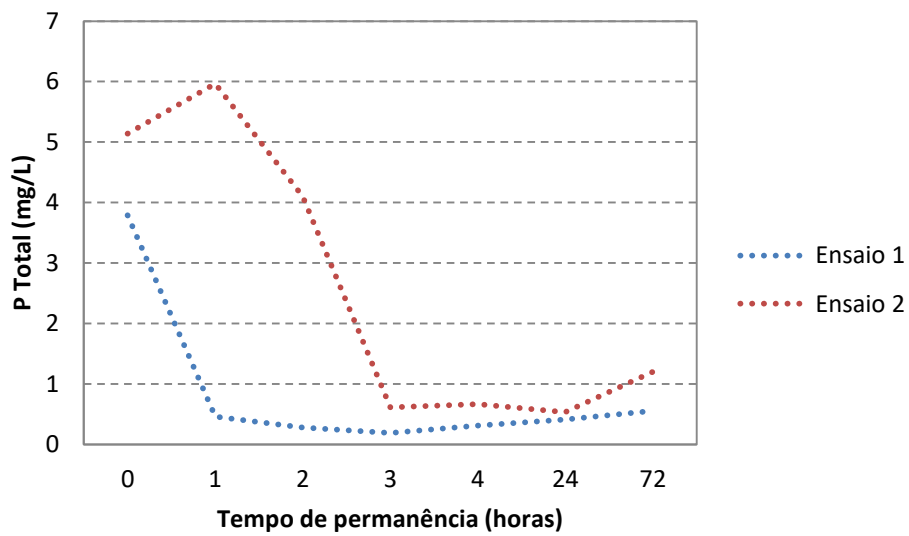


Figura 19 - Variação da concentração de fósforo no tratamento com escória de alto forno com o tempo.

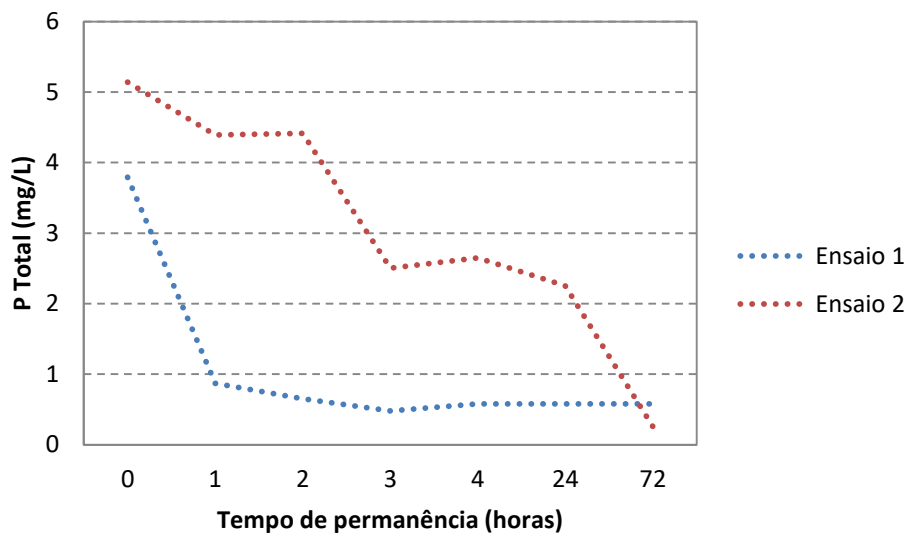


Figura 20 - Variação da concentração de fósforo no tratamento com escória de aciaria com o tempo

A concentração de fósforo decresceu com o tempo para todas as escórias estudadas, coincidindo com o aumento do pH, isso ocorre para as três escórias. Logo, há indício que a remoção dos íons fosfatos está diretamente relacionada à dissolução dos óxidos e consequentemente o aumento do pH.

5.2.3. Variação da DQO com o tempo

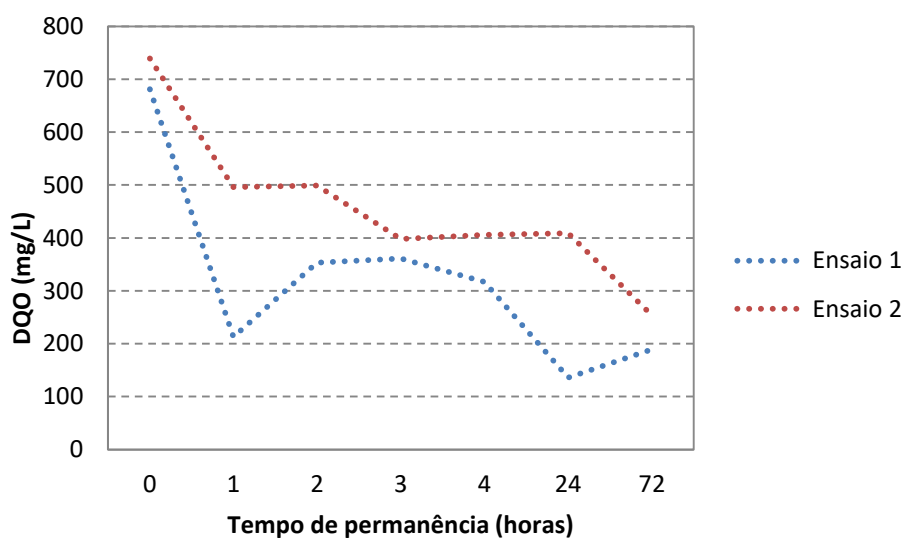


Figura 21 - Variação da DQO com o tempo no tratamento com escória de dessulfuração

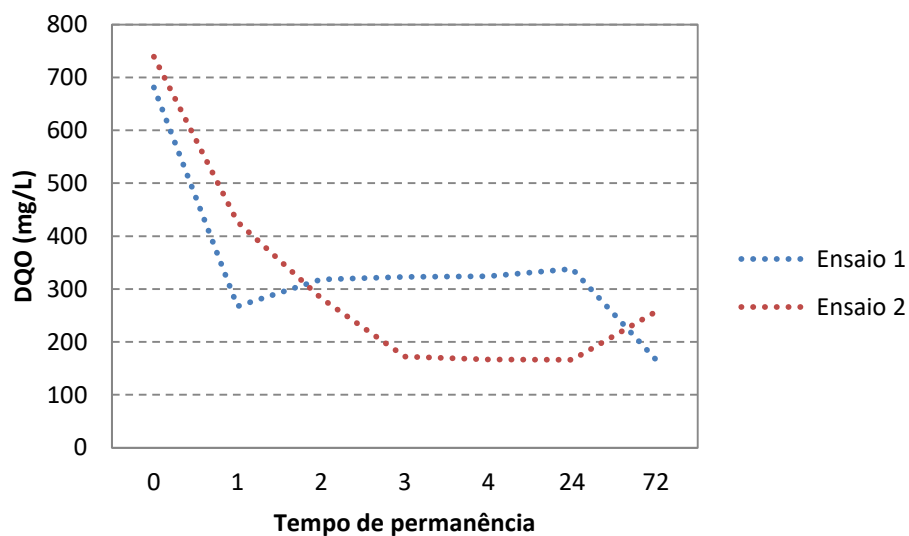


Figura 22 - Variação da DQO com o tempo no tratamento com escória de alto forno

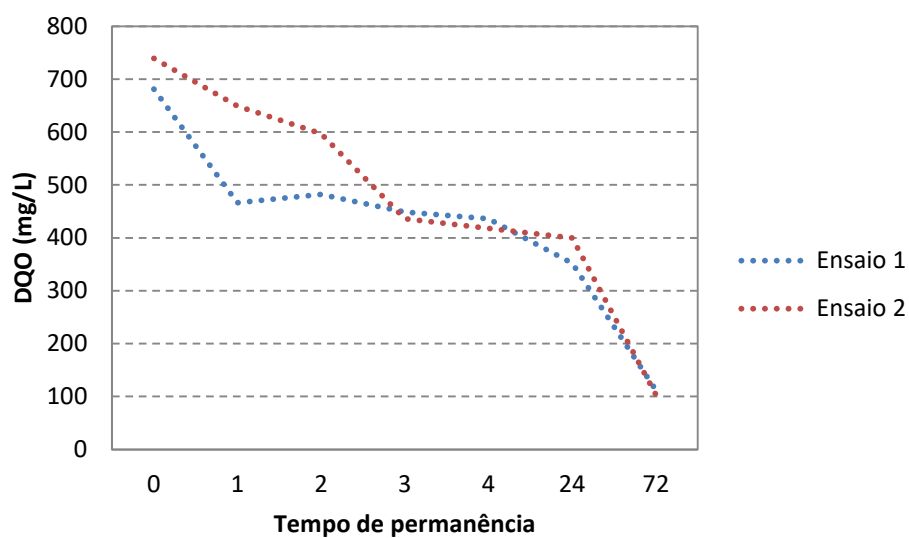


Figura 23 - Variação da DQO com o tempo no tratamento com escória de aciaria.

As concentrações de DQO diminuem com o tempo para todas as escórias. A escória de dessulfuração resulta em uma queda de 66,6% no primeiro ensaio e de 72,2% no segundo. A escória de alto forno tem redução de 65,2% e 75,5% e a escória de aciaria 85,9% e 83,5%.

6. CONCLUSÕES

A caracterização do efluente após o tratamento com escórias do processo siderúrgico foi realizada visando à possibilidade de utilização do material como substrato em wetlands construídos e foi uma realização conjunta de uma siderúrgica localizada na zona oeste do Rio de Janeiro e da Wetlands Construídos.

É importante salientar que o estudo não foi realizado em operação contínua, o que limita consideravelmente a abrangência dos resultados obtidos. Porém, por ter sido realizado em batelada, serviu apenas como norteador para a seleção de escórias siderúrgicas aplicadas no tratamento de esgotos domésticos. Recomenda-se, portanto, a continuação dos estudos em operação contínua.

Assim, as seguintes conclusões foram obtidas com o presente estudo:

- A escória de dessulfuração não mostrou ser uma opção adequada subtrato em wetlands construídos no tratamento de esgotos domésticos. Apesar da remoção de fósforo, houve a dissolução elevada de SO_4^{-2} , em nível aos valores da NBR 10006:2004. Além disso, o material também demonstrou um desempenho inferior na remoção de DQO e elevada dissolução de Ca^{+2} , apesar do elemento não ser crítico no trabalho. De forma grosseira, pode-se sugerir classificar o material como Classe II A - Resíduo Não Inerte.
- As escórias de aciaria e de alto forno apresentaram resultados satisfatórios para a remoção eficiente de fósforo a partir do esgoto doméstico, sendo indicadas para estudos em operações contínuas em wetlands. Experimentos realizados no presente estudo mostraram uma capacidade de remoção de fósforo entre 88,9% e 96,9%. Não foi identificada lixiviação de elementos deletérios que pudessem prejudicar o efluente. As concentrações de elementos importantes ficaram dentro da NBR 10006:2004, podendo sugerir classificar as escórias como Classe II B - Resíduo Inerte. Mesmo assim, o efluente tratado com estas escórias apresentou elevado pH, necessitando correção antes do descarte do líquido em corpos d'água.
- Os níveis de fósforo obtidos após o tratamento com as 3 escórias atendem à Resolução CONAMA N°357, estando abaixo dos níveis determinados pela legislação federal para ambientes lóticos.

7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

AGYEI, N.; STRYDOM, C.; POTGIETER, J. The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 32, p. 1889 – 1897, Dezembro 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00888-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00888-8)>. Acesso em: 29/10/2018.

AKAY, G.; KESKINLER, B.; CAKICI, A. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. **Water Research**, Elsevier, v. 32, p. 717 – 726, Março 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00236-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00236-4)>. Acesso em: 29/10/2018.

ALTO-FORNO. 2009/Fev. Disponível em: <<http://albatecnologia.pbworks.com/w/page/1685436/altoforno>>. Acesso em: 29/10/2018.

ARCELORMITTAL. **Catálogo de produtos**. 2015a. Disponível em: <http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co_produtos/catalogo_produtos/escoria_forno/introducao.asp>. Acesso em: 29/10/2018.

ARCELORMITTAL. **Catálogo de produtos**. 2015b. Disponível em: <http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co_produtos/catalogo_produtos/escoria_aciaria_ld/introducao.asp>. Acesso em: 29/10/2018.

ARRIVABENE, L. Viabilidade técnica da fabricação de cimento com mistura de escoria de aciaria LD e resíduo de granito. *Revista Escola de Minas - REM*, v. 65, p. 241 – 246, 2012

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004d.

BABATUNDE, A. et al. Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands. **Environmental Pollution**, Elsevier, v. 157, p. 2830 – 2836, Outubro 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.016>>. Acesso em: 03/09/2018.

BADHE, N. et al. Role of algal biofilm in improving the performance of free surface, up-flow constructed wetland. **Bioresource Technology**, Elsevier, v. 169, p. 596 – 604, Outubro 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.050>>. Acesso em: 03/09/2018.

BARCA, C. et al. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. **Water Research**, Elsevier, v. 46, p. 2376 – 2384, Maio 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.012>>. Acesso em: 03/09/2018

BEAMON, B. M. Measuring supply chain performance. *International Journal of Operations & Production Management*, v.9, n.3, p.275-292, 1999

BOWDEN, L. I., JARVIS, A. P., YOUNGER, P. L., and JOHNSON, K.L. (2009). Phosphorusremoval from waste waters using basic oxygen steel slag. *Environ. Sci. Technol.*43, 2476–2481

BRANCO, V. **Caracterização de misturas asfálticas com o uso de escória de aciaria como agregado**. 2004. 153 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia) — Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BRASIL. (2005) Ministério do Meio Ambiente/ CONAMA. Resolução N°357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 15/12/2018.

BRASIL. (2010) Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política nacional de resíduos sólidos (PNRS). Diário Oficial da União, Brasília, 2 ago. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 10/11/2018.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. [S.l.]: LTC, 2008.

CAMARON, K. et al. Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetlands. **Water Research**, Elsevier, v. 37, p. 2803 – 2812. 2009.

CAMERON, K. et al. Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. **Water Research**, Elsevier, v. 37, p. 2803 – 2812, Julho 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135403001350>. Acesso em: 03/09/2018.

CHA, W.; KIM, J.; CHOI, H. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. **Water Research**, Elsevier Science, v. 40, n. 5, p. 1034 – 1042, Março 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135405007487>. Acesso em: 03/09/2018.

CHAABANE, A.; RAMUDHIN, A. Design of sustainable supply chains under the emission trading scheme *International Journal of Production Economics*. 135(1):37–49 · Janeiro 2012.

CHAO, I. R. S. **Remoção de fosforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água**. 2006. 160 p. Dissertação (Engenharia Hidráulica e Sanitária) — Escola Politécncia da Universidade de São Paulo.

CHEN, Y. et al. Effects of plant biomass on denitrifying genes in subsurface-flow constructed wetlands. **Bioresource Technology**, Elsevier, v. 157, p. 341 – 345, Abril 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241400162X?via=ihub>. Acesso em: 03/09/2018.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/86346/192226.pdf?sequence>. Acesso em: 03/09/2018.

CONVERTEDOR LD. Disponível em: http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co_produtos/catalogo_produtos/criogenicos/criogenicos.asp. Acesso em: 03/09/2018.

DEZOTTI, M. et al. Processos e técnicas para controle ambiental de efluentes líquidos. E-papers, 2008.

DRIZO, A. et al. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. **Water Research**, Elsevier, v. 33, p. 3595 – 3602, Dezembro 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00082-2). Acesso em: 03/09/2018.

DRIZO, A. et al. Phosphorus saturation potential: a parameter for estimating the longevity of constructed wetlands systems. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4642-4648. 2002.

ESTEVEZ, F. **Fundamentos da limnologia**. 2. ed. [S.l.]: Interciência, 1998.

GEYER, R. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto**. 2001. 187 p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GONÇALVES, R. de M. **Incorporação de coproduto de aciaria Kr e polímero PDC em solos para base de pavimentos**. 2016. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) — Universidade Federal do Espírito Santo.

GUAN, X. et al. Surface complexation of condensed phosphate to aluminum hydroxide: An ATR-FTIR spectroscopic investigation. **Journal of Colloid and Interface Science Volume 289, Issue 2, 15 September 2005, Pages 319-327**, Elsevier, v. 289, p. 319 – 327, Setembro 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.041>. Acesso em: 03/09/2018.

GUSTAFSSON, J. et al. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. **Water Research**, Elsevier Science, v. 42, p. 189 – 197, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135407004411>. Acesso em: 21/09/2018.

HANO, T. et al. Removal of Phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent. **Water Science Tech**, Elsevier Science, v. 35, n. 7, p. 39 – 47, 1997.

HARRINGTON, C.; SCHOLZ, M. Assessment of pre-digested piggery wastewater treatment operations with surface flow integrated constructed wetland systems. **Bioresource Technology**, Elsevier, v. 101, p. 7713 – 7723, Outubro 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.147>. Acesso em: 03/09/2018.

HUSSAIN, S. I. et al. Mechanisms of phosphorus removal in a pilot-Scale constructed wetland/BOF slag wastewater treatment system. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 4, Março 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0376>. Acesso em: 03/09/2018.

HUAIWEI, Z.; XIN, H. Na Overview for the utilization of wastes from stainless steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, V.55, n. 4, p. 745 – 754. 2011.

IAB - Relatório de sustentabilidade de 2018. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>. Acesso em: 03/09/2018. 2018.

IAWQ. Activated sludge model. **International Association on Water Quality**. [s.l.]: IAWQ Scientific and Technical Reports, [s.v], n. 2, 1995.

JOHANSSON, L.; GUSTAFSSON, J. P. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. **Water Research**, Elsevier, v. 34, p. 259 – 265, Janeiro 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00135-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00135-9). Acesso em: 03/09/2018.

KANDA, K.; MORISITA, S.; HAMASAKI, T. Pressurized steam aging process for steel slag. SEAI-SI Environmental and Safety Seminar, 2010.

KIM, E. et al. Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier Science, v. 136, n. 3, p. 690 – 697, Agosto 2006/25. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000185?via=ihub>. Acesso em: 15/09/2018.

LOBATO, N. C. C. **Gerenciamento de resíduo sólido na indústria siderúrgica**. 2014. 143 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) — Universidade Federal de Minas Gerais.

MORITA, D.; PIVELLI, R. **Remoção de nutrientes. Apostila do Curso de Controle de Poluição**. [S.l.]: JICA, 1998.

MOURÃO, M. B. **Introdução à siderurgia**. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

MURAKAMI, F. **Destinação e utilização de resíduos industriais siderúrgicos em outras indústrias**: Estudo de caso. 2014. 105 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 03/09/2018.

NASCIMENTO, V. F. do. **Estudo sobre dessulfuração de ferro gusa em panela de transferência**. 2015. 40 p. Monografia (Curso de Graduação em Tecnologia em Processos Metalúrgicos) — Centro Universitário Estadual da Zona Oeste.

NUNES, J. **Tratamento físico químico de águas residuárias industriais**. 4. ed. [S.l.]: Revista e ampliada: Gráfica Editora J. Andrade Ltda., 2004.

OGUZ, E. Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag. Elsevier, v. 114, p. 131 – 137, Outubro 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404003814>. Acesso em: 03/09/2018.

ÖZACAR, M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. **Chemosphere**, Elsevier, v. 51, p. 321 – 327, Abril 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00847-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00847-0). Acesso em: 03/09/2018.

RAI, U. et al. Constructed wetland as an ecotechnological tool for pollution treatment for conservation of Ganga river. **Bioresource Technology**, Elsevier, v. 148, p. 535 – 541, Novembro 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413014284?via=ihub>. Acesso em: 03/09/2018.

REDDY, K. et al. Phosphorus Adsorption-Desorption Characteristics of Two Soils Utilized for Disposal of Animal Wastes. **Journal of Environmental Quality Abstract**, v. 9, Janeiro

1980. Disponível em: <https://dl.sciencesocieties.org/publications/jeq/abstracts/9/1/JEQ0090010086>. Acesso em: 03/09/2018.

RÊGO, V. Efeito da adição da escória de aciaria em formulações de massa cerâmica para telhas. 2010. 194 p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

RIZZO, E. **Introdução Aos Processos de Refino Primário dos Aços Nos Convertedores a Oxigênio**. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SAEED, T.; SUNB, G. A lab-scale study of constructed wetlands with sugarcane bagasse and sand media for the treatment of textile wastewater. **Bioresource Technology**, Elsevier, v. 128, p. 438 – 447, Janeiro 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.052>. Acesso em: 03/09/2018.

SAEED, T.; SUNC, G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. **Journal of Environmental Management Volume 112, 15 December 2012, Pages 429-448**, Elsevier, v. 115, p. 429 – 448, Dezembro 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.011>. Acesso em: 03/09/2018.

SANTA CATARINA. Decreto N° 14.250, de 5 de junho de 1981. Disponível em: http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Decretos/1981/dec_14250_1981_protecaomelhoriaqualidadeambiental_sc.pdf.

SÃO PAULO. Decreto N° 8.468, de 8 de setembro de 1976. Disponível em: http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto_Estadual_8468_76.pdf.

SASAKI, T.; HAMAZAKI, T. Development of steam-aging process for steel slag, technical report n°109. Nippon Steel and Sumitomo Metal Technical Report. 2015.

SAWYER, C.N.; MCARTY, A.L. and PARKING, G.F. 1994. Chemistry for Environmental Engineering, New York: MacGraw-Hill.

SILVA, J.N.S. Siderurgia. Belém: IFPA, 2011. Disponível em: http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifpa/tecnica_metalurgica/siderurgia.pdf. Acesso em: 17/11/2018

SILVA, N. et al. Reutilização e reciclagem de resíduos siderúrgicos: oportunidades de pesquisa e desafio do setor. In: UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS, 2016, Porto Alegre. **Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**. Porto Alegre, 2016.

SOUSA, J. T. et al. Utilização de wetland construído no pós-tratamento de esgotos domésticos pré-tratados em reator. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 9, n. 4, p. 285 – 290, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522004000400004>. Acesso em: 03/09/2018.

STUMM, W. **Aquatic surface chemistry**. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1987.

STUMM, V. W. **Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.** Wiley,Chichester: [s.n.], 1992.

TANADA, S. et al. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 257, p. 135 – 140, Janeiro 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00008-5). Acesso em: 03/09/2018.

VOHLA, C. et al. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. **Ecological Engineering**, Elsevier, v. 37, p. 70 – 89, Janeiro 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.08.003>. Acesso em: 03/09/2018.

VON SPERLING, M. et al. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção/francisco.** [S.l.]: ABES, 2009. ISBN 978-85-7022-164-3.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** In: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. 3. ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG: [s.n.], 2005. v. 1.

VYMAZAL, J. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. **Ecological Engineering**, Elsevier, v. 25, p. 478 – 490, Dezembro 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.07.010>.

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, Elsevier, v. 380, p. 48 – 65, julho 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>. Acesso em: 03/09/2018.

XUE, Y.; HOU, H.; ZHU, S. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 162, p. 973 – 980, Março 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.131>. Acesso em: 03/09/2018.

YALCUK, A.; UGURLUB, A. Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. **Bioresour Technol**, Elsevier, v. 100, p. 2521 – 2526, Maio 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.029>. Acesso em: 03/09/2018.