

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL



RAFAEL RENATO FRITZEN

**APLICAÇÃO DE CASCA DE OVO CALCINADA NA RECUPERAÇÃO
DE FÓSFORO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS
DOMÉSTICOS**

Porto Alegre, RS
2020

Rafael Renato Fritzen

**APLICAÇÃO DE CASCA DE OVO CALCINADA NA RECUPERAÇÃO
DE FÓSFORO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS
DOMÉSTICOS**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS, RS), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti

Porto Alegre, RS
2020

CIP - Catalogação na Publicação

Fritsen, Rafael Renato
Aplicação de casca de ovo calcinada na recuperação
de fósforo em estações de tratamento de esgotos
domésticos / Rafael Renato Fritsen. -- 2020.
95 f.
Orientador: Antônio Domingues Benetti.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas,
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Saneamento Ambiental. 2. Recuperação de fósforo.
3. Tratamento de esgoto. I. Benetti, Antônio
Domingues, orient. II. Título.

RAFAEL RENATO FRITZEN

**APLICAÇÃO DE CASCA DE OVO CALCINADA NA RECUPERAÇÃO DE
FÓSFORO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Aprovado em: Porto Alegre, 10 de março de 2020.

Prof^ª. Dr. Antônio Domingues Benetti – IPH/UFRGS
Orientador

Prof^ª. Dr^ª Maria Cristina de Almeida Silva – IPH/UFRGS
Examinador

Prof^ª. Dr. Gino Roberto Gehling – IPH/UFRGS
Examinador

Prof^ª. Dr. Elvis Carissimi – UFSM
Examinador

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Renato e Cecília, e a meu irmão, Gabriel, pelo carinho e pelo apoio que sempre tive de vocês nos momentos difíceis. Amo vocês!

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por oportunizar ensino gratuito e de qualidade para a minha formação em Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Ao professor Antônio Domingues Benetti por suas orientações, conselhos e ensinamentos. A minha gratidão.

Ao DMAE, em especial aos funcionários da ETE São João/Navegantes, que com muita disposição, auxiliaram nas coletas de amostras

Aos meus amigos do Saneamento Ambiental, que sempre estiveram ao meu lado para os momentos bons e ruins.

A todos os professores do programa de pós-graduação, pelos ensinamentos ao longo do curso.

Agradeço a todos que de alguma forma se envolveram com este trabalho e com os quais desejo compartilhar a gratidão e a alegria pela conquista de mais esta etapa de minha vida.

RESUMO

APLICAÇÃO DE CASCA DE OVO CALCINADA NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS

AUTOR: Rafael Renato Fritzen
ORIENTADOR: Antônio Domingues Benetti

A descarga de efluentes com alto teor de fosfato (PO_4^{3-}) em recursos hídricos podem desencadear o crescimento excessivo de algas (eutrofização), reduzindo o oxigênio dissolvido na água, afetando a vida aquática e perturbando a cadeia alimentar natural. Além disso, as reservas mundiais de fósforo (P) diminuem, sendo um recurso não-renovável. A recuperação deste nutriente, tornou-se um tópico de extremo interesse científico e tecnológico, com os efluentes domésticos sendo uma boa fonte do mesmo. Entre as inúmeras tecnologias, a adsorção oferece várias vantagens, como baixo custo, alta eficiência, seletividade e simplicidade de operação. O presente estudo teve como objetivo verificar a remoção e recuperação de fósforo dos efluentes domésticos com o uso de casca de ovo calcinada (COC) como adsorvente alternativo. A realização da pesquisa ocorreu em escala laboratorial utilizando amostras contendo fósforo em efluente sintético, efluente preliminar e sobrenadante de digestor anaeróbico de lodo de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Porto Alegre/RS. Cascas de ovos calcinadas mostraram ser um material eficiente para remoção de fósforo. A eficiência no processo aumentou com elevação da temperatura de calcinação, enquanto o tamanho das partículas diminuiu. Casca de ovo calcinada a 800 °C por 2 horas (COC800) exibiu o melhor desempenho entre os materiais testados neste estudo. Eficiências de remoção superiores a 85 % foram obtidas para concentrações de COC800 de 0,1 g.L⁻¹ para efluente sintético, 0,3 g.L⁻¹ para efluente preliminar e 20 g.L⁻¹ para o sobrenadante de digestor anaeróbico do lodo. O processo de remoção de fósforo, ocorre especialmente durante os primeiros 30 minutos, reduzindo ao longo de 2 horas. Ambos os modelos isotérmicos utilizados no estudo (Langmuir e Freundlich) apresentaram aplicação aos dados experimentais do processo de adsorção do fósforo as cascas de ovos calcinadas. Os dados experimentais de cinética sugeriram um modelo de pseudo-segunda ordem. A morfologia do adsorvente mostrou que as temperaturas de calcinação do estudo estão em eventos diferentes da análise termogravimétrica. Na temperatura de calcinação de 600 °C (COC600) houve eliminação da matéria orgânica da casca de ovo, não interferindo na sua composição química, diferente do que ocorreu na temperatura de 800 °C (COC800). Com o aumento da temperatura de calcinação, a concentração atômica de carbono diminuiu enquanto a de cálcio aumentou. Entende-se que o complexo formado por cálcio e fósforo após o tratamento, é um subproduto com potencial de uso como um condicionador de solos na agricultura.

Palavras-chaves: Tratamento de esgotos, recuperação de fósforo, casca de ovo, adsorção.

ABSTRACT

APPLICATION OF CALCINATED EGG SHELL IN PHOSPHORUS RECOVERY IN DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT PLANTS

AUTHOR: Rafael Renato Fritzen
ADVISOR: Antônio Domingues Benetti

The discharge of effluents with high phosphate concentrations (PO_4^{3-}) into water resources can trigger algae overgrowth (eutrophication), reducing dissolved oxygen in aqueous environments, affecting aquatic life and disturbing the natural food chain. In addition, the world phosphorus (P) reserves are decreasing. The recovery of this nutrient has become a topic of great scientific and technological interest, with domestic wastewater being a good source of it. Among the many technologies, adsorption offers several advantages such as low cost, high efficiency, selectivity and simplicity of operation. The aim of this study was to verify the phosphorus removal and recovery from domestic wastewater with the use of calcined eggshell as an alternative adsorbent. The research was carried out on a laboratory scale using as phosphorus samples stock solutions prepared by dissolving monopotassium phosphate (KH_2PO_4) with water, preliminary effluent and supernatant of anaerobic sludge digester from a sewage treatment plant in the city of Porto Alegre. Calcined eggshells proved to be an efficient material for phosphorus removal, increasing its adsorption capacity as the calcination temperature increased and the particle size decreases. Calcined eggshell at 800 °C for 2 hours (COC800) showed the best performance among the materials tested in this study. Satisfactory removal efficiencies were obtained for COC800 concentrations of 0.1 g.L⁻¹ for synthetic effluent, 0.3 g.L⁻¹ for preliminary effluent and 20 g.L⁻¹ for anaerobic sludge supernatant. The phosphorus removal process occurred especially during the first 30 minutes, reducing over 2 hours. Both experimental isothermal model data used in the study (Langmuir and Freundlich) showed application in the process of adsorption of phosphorus to the calcined eggshell. The experimental kinetic data followed a pseudo-second order model. The morphology of the adsorbent depended on the calcination temperatures. Thermogravimetric analysis showed that organic matter was eliminated from the eggshell at 600 °C (COC600) without interfering in the chemical composition of the adsorbent, different from what occurred the 800 °C (COC800). As the calcination temperature increases, the atomic carbon concentration decreases while that of calcium increases. It is understood that the complex formed by calcium and phosphorus after treatment, is a by-product with potential for use as a soil conditioner in agriculture.

Keywords: wastewater treatment, phosphorus recovery, phosphorus, eggshell, adsorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo biogeoquímico do fósforo	18
Figura 2 – Características de ambientes aquáticos saudáveis e ambientes eutrofizados.....	19
Figura 3 – Localização e tamanho das zonas mortas mundiais.....	21
Figura 4 – Dados experimentais modelados isotermas não lineares Freundlich e Langmuir ..	30
Figura 5 - Múltiplos usos da casca de ovo como matéria prima ou material para operações diversas	34
Figura 6 - ETE São João-Navegantes: Lodos Ativados	41
Figura 7 - Coleta das amostras (a) Efluente bruto, após o gradeamento e o desarenador (b) Sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo	42
Figura 8 - Equipamento utilizado (Banho Dubnoff TE-053) para agitação das amostras do estudo.....	43
Figura 9 - Determinação concentração do fósforo - Método de Cloreto Estanoso (4500-P D)	48
Figura 10 - Da esquerda para a direita: Casca de ovo in natura, COC600 e COC800.....	53
Figura 11 - Curva Termogravimétrica, $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$	54
Figura 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura em casca de ovo in natura com aumento de 430x	56
Figura 13 – Imagens de MEV da amostra COC600 em diferentes aumentos: da esquerda para a direita, 500x, 1000x e 2000x	57
Figura 14 - Imagens de MEV da amostra COC800 em diferentes aumentos: da esquerda para a direita, 500x, 1000x e 2000x	57
Figura 15 - Remoção de fósforo com diferentes concentrações de casca de ovo: (a) COC600 e (b) COC800	60
Figura 16 - Eficiência na remoção de fósforo para as diferentes temperaturas de calcinação (600°C à esquerda, 800°C à direita), unidade $q_e = \text{mg P. g}^{-1} \text{ COC}$	63
Figura 17 - Intervalo de diferença para as variadas concentrações de COC800 aplicados no efluente sintético.....	65
Figura 18 - Intervalo de diferença para as variadas concentrações de COC800 aplicados no efluente preliminar.....	66
Figura 19 - Remoção de fósforo no sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo com COC800 ($n=3$).....	67
Figura 20 - Intervalo de diferença para as concentrações de COC800 aplicados no sobrenadante do digestor anaeróbico.....	68
Figura 22 - Efeito dos diferentes adsorventes no pH dos efluentes sintético e preliminar (a) COC600 e (b) COC800 (médias \pm desvios padrões).....	69
Figura 24 – Valores de pH relativos as concentrações de COC800 em contato com o sobrenadante do digestor anaeróbico (médias \pm desvios padrões)	70
Figura 25 - Correlação paramétrica de Pearson entre as variáveis pH e fração de remoção de fósforo.....	71

Figura 26 - Dados experimentais e isothermas de adsorção não lineares ajustadas de fósforo (Langmuir e Freundlich) para (a) COC600 e (b) COC800 em efluentes sintéticos de concentração inicial de 15 mg.L ⁻¹	73
Figura 27 - Dados experimentais e isothermas de adsorção não lineares ajustadas de fósforo (Langmuir e Freundlich) para (a) COC600 e (b) COC800 em efluentes preliminares	75
Figura 28 - Dados experimentais e isothermas de adsorção não lineares ajustadas de fósforo (Langmuir e Freundlich) para COC800 em sobrenadantes de digestor anaeróbico de lodo	76
Figura 29 - Ensaio de cinética dos diferentes efluentes (a) COC600 (concentração de 20 g.L ⁻¹) e (b) COC800 (concentração de 0,1 g.L ⁻¹ para o sintético; 0,3 g.L ⁻¹ para o preliminar e 20 g.L ⁻¹ para o sobrenadante).....	78
Figura 30 – Ensaio de cinética usando efluentes sintético modelados para (a) COC600 com concentração de 20 g.L ⁻¹ (b) COC800 com concentração de 0,1 g.L ⁻¹	80
Figura 31 – Ensaio de cinética com efluente preliminar modelados para (a) COC600 com concentração de 20 g.L ⁻¹ (b) COC800 com concentração de 0,2 g.L ⁻¹	81
Figura 32 – Ensaio de cinética para sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo modelados para COC800 com concentração de 20 g.L ⁻¹	82
Figura 33 - Imagem MEV do COC800 após o teste de adsorção em efluente preliminar (ampliação em 500x)	83
Figura 34 - Imagem MEV do COC800 após o teste de adsorção no sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo em diferentes aumentos (da esquerda para a direita, 500x e 1000x)	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de fósforo e reservas existentes em toneladas.....	17
Tabela 2 - Padrões de lançamento Resolução CONSEMA nº 355/2017	22
Tabela 3 - Concentrações e razões molares de fósforo em efluentes de origens diversas	23
Tabela 4 - Análises realizadas, metodologia e equipamentos utilizados na caracterização dos efluentes.....	50
Tabela 5 - Composição elementar da COIN, COC600 e COC800 quantificados por meio de detector de raios-X característicos.....	58
Tabela 6 - Caracterização dos efluentes (médias \pm desvios padrões) (n=3).....	59
Tabela 7 - Comparação entre efluente sintético e preliminar dentro de cada nível de concentração de COC800 (n=3, com repetições em duplicata)	64
Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos de adsorção: Efluente Sintético.....	73
Tabela 9 - Parâmetros isotérmicos de adsorção: Efluente Preliminar	74
Tabela 10 - Parâmetros isotérmicos de adsorção: Sobrenadante digestor anaeróbico	76
Tabela 11 - Constantes cinéticas	79
Tabela 12 - Composição elementar de COC800 após o teste com efluente preliminar caracterizadas através do detector de raios-X característicos (EDS)	83
Tabela 13 - Composição elementar de COC800 após o teste com sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo caracterizadas através do detector de raios-X característicos (EDS).....	84

LISTA DE ABREVIATURAS

ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
COIN	Casca de ovo <i>in natura</i>
COC600	Casca de ovo calcinada a temperatura de 600 °C por 4 horas
COC800	Casca de ovo calcinada a temperatura de 800 °C por 2 horas
EBPR	Remoção biológica de fósforo melhorada (Enhanced biological phosphorus removal)
EQMN	Erro Quadrático Médio Normalizado
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (Food and Agricultural Organization of the United Nations)
HAP	Hidroxiapatita (Hydroxyapatite)
MAP	Estruvita (Struvite)
P	Fósforo
PO_4^{3-}	Fosfato

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	14
2.1.	OBJETIVO GERAL	14
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1.	FÓSFORO	15
3.2.	EUTROFIZAÇÃO	19
3.3.	LEGISLAÇÃO	21
3.4.	FÓSFORO EM EFLUENTES	23
3.5.	TECNOLOGIAS DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO	25
3.6.	ADSORÇÃO	27
3.6.1.	Parâmetros interferentes da adsorção	28
3.6.2.	Isotermas de adsorção	29
3.6.3.	Cinética	31
3.7.	ADSORVENTES ALTERNATIVOS	32
3.8.	CASCA DE OVO	33
3.9.	PRODUTOS DA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO	37
3.10.	VIABILIDADE ECONÔMICA	37
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1.	PREPARO DAS CASCAS DE OVOS	39
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	39
4.3.	AMOSTRAS UTILIZADAS	40
4.3.1.	Soluções sintéticas	40
4.3.2.	Águas residuárias domésticas	41
4.4.	ENSAIOS EM BATELADA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO (P)	43
4.4.1.	Ensaio preliminares	43
4.4.1.1.	<i>Dosagem de adsorvente</i>	43
4.4.1.2.	<i>Isoterma de adsorção</i>	44
4.4.1.3.	<i>Cinética</i>	45
4.4.2.	Ensaio com esgoto sanitário e sobrenadante de digestor anaeróbio	47
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	47

4.6.	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO	53
5.1.1.	Análise termogravimétrica	53
5.1.2.	Análise BET	55
5.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química Elementar (EDS).....	56
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTES UTILIZADAS	58
5.3.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	60
5.4.	EFEITO DO pH.....	69
5.5.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	72
5.5.1.	Efluente sintético	72
5.5.2.	Efluente Preliminar	74
5.5.3.	Sobrenadante de digestor anaeróbico	76
5.6.	CINÉTICA	77
5.7.	MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO ADSORVENTE PÓS TRATAMENTO	82
6.	CONCLUSÕES.....	85
7.	RECOMENDAÇÕES	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1. INTRODUÇÃO

A economia circular visa manter o máximo possível o valor de produtos, materiais e recursos no processo produtivo, e assim, minimizar a geração de resíduos. Essa abordagem busca separar o desenvolvimento econômico do consumo de recursos finitos (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2017). Neste sentido, vários materiais antropogênicos ou que resultam da influência dos seres humanos sobre a natureza, são integrados no contexto da economia circular. De modo similar à perspectiva de sustentabilidade, a estrutura para entender a economia circular é uma abordagem baseada em três perspectivas: impacto ambiental, escassez de recursos e benefícios econômicos (LIEDER; RASHID, 2016). A economia circular insere-se no conceito de desenvolvimento sustentável, que está cada vez mais refletida nas estratégias corporativas, políticas governamentais e em acordos internacionais, como a Agenda 21 (CÚPULA DAS NAÇÕES UNIDAS, 1993).

Quando lançados em cursos de água, compostos com fósforo aceleram a eutrofização, com danos aos ecossistemas aquáticos (GU *et al.*, 2015) e ao abastecimento de água para consumo humano (PENG *et al.*, 2018). Fósforo (P) é um nutriente essencial e tem muita importância na cadeia global de produção de alimentos (WILFERT *et al.*, 2015), sendo o elemento principal na maioria dos fertilizantes no mercado (CORDELL *et al.*, 2011). A principal fonte de fósforo são as rochas fosfatadas, um recurso natural não renovável. A duração das reservas é razão de divergência, variando de décadas a centenas de anos. Há concordância geral de que a qualidade das reservas está piorando, tanto em termos de conteúdo como em qualidade (DESMIDT *et al.*, 2014), sendo cada vez mais complexa e onerosa a extração do mesmo. De acordo com U.S. Geological Survey (2018), a produção de rochas fosfatadas em 2017 foi de 263 milhões de toneladas. O aumento da população mundial e consumo de alimentos exercem demandas elevadas sobre as reservas limitadas de fósforo.

Esgotos sanitários possuem concentrações de fósforo que variam entre 3,7 a 11,0 mg.L⁻¹ (METCALF & EDDY, 2014). Yuan, Pratt e Batstone (2012) citam que as águas residuárias municipais são uma fonte oculta de fósforo, e estimam que a sua recuperação possa satisfazer de 15% a 20% da demanda mundial. No entanto, Cornel e Schaum, (2009) citam que os custos para recuperação de fósforo, quando presente em baixas concentrações, limitam sua aplicação. Assim, o desenvolvimento de tecnologia para remoção e recuperação de fósforo, principalmente de efluentes domésticos, oferece a oportunidade, porém também é um desafio, para reciclagem e sustentabilidade na utilização deste nutriente. Várias tecnologias podem ser

aplicadas em estações de tratamento de águas residuárias e lodos para recuperação de fósforo, conforme descritos por Wilfert *et al.* (2015), Peng *et al.* (2018) e Maroneze *et al.* (2014). Os métodos mais comuns de recuperação de fósforo são o tratamento biológico através da remoção biológica melhorada de fósforo (*Enhanced biological phosphorus removal- EBPR*), precipitação química com ferro e alumínio e cristalização, formando estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) ou fosfato de cálcio, como a hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$].

Uma alternativa que pode ser avaliada para a recuperação de fósforo em estações de tratamento de águas residuárias e lodos é através de sua adsorção a um resíduo. Entre as vantagens estão a facilidade de operação e eficiência de remoção independente da concentração de fósforo no efluente (MARONEZE *et al.*, 2014). Estudos citam eficiências superiores a 90% de remoção do fósforo da fase líquida (HAMZAH *et al.*, 2018). No entanto, uma desvantagem na tecnologia são os altos custos operacionais dos adsorventes, sendo necessários estudos sobre adsorventes alternativos para minimizar este entrave.

Ovos de galinha são um dos recursos alimentares mais importantes no quadro da alimentação mundial, uma vez que são importantes fontes de nutrientes essenciais à dieta humana. De acordo com Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), em 2018, o consumo nacional de ovos foi de $11,3 \text{ kg.habitante}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ (212 ovos consumidos por pessoa anualmente). A produção mundial de ovos chega a $6,5 \times 10^7 \text{ t.ano}^{-1}$, representando um aumento de 185% da produção em relação a 1990 (FAO, 2016). A geração de resíduos na utilização do ovo como matéria-prima, principalmente na indústria alimentícia, está associada à casca de ovo (CO), o que representa aproximadamente 11% do peso total do ovo (QUINA; SOARES; QUINTA-FERREIRA, 2017). Mittal *et al.* (2016) citam que o principal constituinte da casca de ovo é o carbonato de cálcio (94%).

Este trabalho propôs-se a usar cascas de ovos calcinadas e moídas como adsorvente do fósforo presente em efluentes domésticos, aplicando-as em duas diferentes etapas do processo de tratamento em uma estação, o efluente do tratamento preliminar e o sobrenadante do digestor anaeróbio. Há poucos estudos utilizando efluentes reais e com baixas concentrações de fósforo (menores a 10 mg P. L^{-1}) como é o caso do esgoto bruto não se tendo o real conhecimento da aplicação da casca de ovo no tratamento de efluentes e estima-se que o subproduto formado por cálcio e fósforo tenha potencial para ser usado como um condicionador de solos na agricultura.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicação da casca de ovo calcinada na recuperação de fósforo em esgotos domésticos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar fisicamente a área superficial específica e quimicamente, através do EDX, as cascas de ovos calcinadas em diferentes temperaturas;
- Avaliar o equilíbrio e a cinética de adsorção do fósforo nos compostos produzidos a partir de casca de ovo em efluentes sintéticos, efluente do tratamento preliminar e sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo.
- Caracterizar quimicamente os compostos formados após o contato das diferentes fontes de fósforo com cascas de ovos calcinadas;
- Estimar as constantes para os modelos de isotermas propostos e concentrações de casca de ovo calcinada eficientes para a recuperação do nutriente como parâmetros para o projeto de uma planta piloto.
- Estimar a quantidade potencial de fósforo que pode ser recuperada em plantas de ETE.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. FÓSFORO

O fósforo (P) é um elemento de origem mineral descoberto em 1669 por Hennig Brand, (QUIMLAB, 2019). Possui número atômico e de massa 15 e 30,97 respectivamente e está localizado no grupo 15 ou grupo do Nitrogênio, sendo então este elemento um não-metal. Caracteriza-se por ser mole, semitransparente e possuir brilho no escuro (DESMIDT *et al.*, 2014).

Suas variedades alotrópicas fazem com que este elemento assuma características que vão depender de seus arranjos. Os alótropos mais conhecidas são o fósforo branco e o fósforo vermelho (DESMIDT *et al.*, 2014). Estes alótropos possuem uma grande diversidade de propriedades físicas e reatividade química. A forma mais comum é fósforo branco ou tetrafósforo (P_4), que tem uma estrutura tetraédrica e é altamente reativa com o ar, enquanto o fósforo vermelho existe como cadeias poliméricas (P_n) e é mais estável (PFITZNER *et al.*, 2004). O fósforo branco se transforma em fósforo vermelho quando exposto à luz solar, ou aquecendo-o em condições anóxicas a 250°C.

Por possuir alta reatividade principalmente com o ar, o fósforo apresenta elevada tendência de oxidação, nunca sendo encontrado como um elemento livre. É amplamente distribuído em muitos minerais, principalmente na forma de fosfatos (PO_4^{3-}) (DESMIDT *et al.*, 2014). O fósforo é o 12º elemento mais abundante na superfície terrestre, estando presente em rochas fosfáticas.

A rocha de fosfato possui impurezas como substâncias húmicas e metais pesados, especialmente cádmio, urânio e zinco. Normalmente, a rocha fosfática contém 30-40% de pentóxido de fósforo (P_2O_5) (entre 13-17,5% de P) (SCHIPPER *et al.*, 2001). O teor de fósforo do minério é frequentemente expresso como P_2O_5 devido ao tradicional método gravimétrico para determinação de seu teor.

Os produtos à base de fosfato são utilizados em inúmeras aplicações, que podem ser divididas em duas categorias principais: aplicações agrícolas e não agrícolas. A maioria da produção global de fosfato (aproximadamente 95%) é usada em aplicações agrícolas, principalmente na indústria de fertilizantes (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2018), além do

uso na produção de pesticidas à base de fósforo e suplementos alimentares para animais (DESMIDT *et al.*, 2014).

O fósforo é um dos três principais macronutrientes primários, juntamente com o nitrogênio e potássio, que são à base de fertilizantes inorgânicos. O aumento da população global resultou em uma crescente demanda pela produção de alimentos e uma necessidade crescente de fósforo para apoiar a atividade agrícola (CORDELL *et al.*, 2011). Como os fertilizantes são cruciais para uma produção eficiente de plantas, sua falta pode resultar em falha na colheita.

Na indústria alimentícia, compostos de fosfato estão presentes na composição do fermento em pó, além de refrigerantes, para impedir o crescimento bacteriano e tamponar o pH. Produtos à base de fosfato também estão presentes em várias aplicações domésticas: detergentes, agentes de limpeza, cremes dentais. Além disso, o fosfato tem inúmeras aplicações industriais, tais como tratamento de superfícies metálicas, inibição de corrosão e retardantes de chama. Apesar do uso generalizado, estas aplicações representam apenas uma pequena parte do consumo total (5%) (DESMIDT *et al.*, 2014).

Além dessas aplicações de escala industrial, este elemento tem importância na nutrição humana, estando presente em reações bioquímicas fundamentais (WESTHEIMER, 1987). Estas reações envolvem o material genético (DNA, RNA), a transferência de energia dentro da célula através da molécula adenosina trifosfato (ATP) e no suporte estrutural dos organismos por suas membranas fosfolipídicas. O fósforo está presente em todos os organismos vivos e é responsável por cerca de 2-4% do peso seco da maioria das células (KARL, 2000). É o segundo mineral mais abundante no corpo humano, superado apenas pelo cálcio, encontrado em ossos e dentes.

Os depósitos geológicos de fosfato podem ser divididos em duas categorias principais: rocha fosfática sedimentar e ígnea (DESMIDT *et al.*, 2014). Os depósitos de rocha fosfática ígnea são frequentemente baixos em grau de pureza do material minerado, aumentando os custos para se recuperar. Entretanto, as rochas de PO_4^{3-} mais acessíveis e de alta qualidade estão se esgotando, assim, estes minerais de baixa qualidade, com níveis elevados de impurezas, baixo teor de fósforo e baixa acessibilidade em termos de relação custo-benefício estão sendo cada vez mais explorados (WILFERT *et al.*, 2015). O resultado é maior custo de produção em comparação com o uso de minerais de alta qualidade.

Segundo o U.S. Geological Survey (2019) (Tabela 1), em 2018, cerca de 270 milhões de toneladas de rocha fosfática foram mineradas no mundo. As principais áreas de mineração estão na China, EUA e Marrocos. As maiores reservas sedimentares de rocha fosfática são encontradas no norte da África, China, Oriente Médio e EUA. Reservas ígneas significativas são encontrados no Brasil, Canadá, Rússia e África do Sul. Marrocos e Saara Ocidental contêm cerca de 70% das reservas de fosfato ainda existentes, sendo o Marrocos o maior exportador mundial da matéria prima.

Tabela 1 - Produção mundial de fósforo e reservas existentes em toneladas

	Produção Mineral (toneladas/ano)		Reservas (toneladas)
	2017	2018	
Estados Unidos	27.900	27.000	1.000.000
Argélia	1.300	1.300	2.200.000
Austrália	3.000	3.000	1.100.000
Brasil	5.200	5.400	1.700.000
China	144.000	140.000	3.200.000
Egito	4.400	4.600	1.300.000
Finlândia	980	1.000	1.000.000
Índia	1.590	1.600	46.000
Israel	3.850	3.900	67.000
Jordânia	8.690	8.800	1.000.000
Cazaquistão	1.500	1.600	260.000
México	1.930	2.000	30.000
Marrocos e Saara Ocidental	30.000	33.000	50.000.000
Peru	3.040	3.100	400.000
Rússia	13.300	13.000	600.000
Arábia Saudita	5.000	5.200	1.400.000
Senegal	1.390	1.500	50.000
África do Sul	2.080	2.100	1.500.000
Síria	100	100	1.800.000
Togo	825	850	30.000
Tunísia	4.420	3.300	100.000
Uzbequistão	900	900	100.000
Vietnã	3.000	3.300	30.000
Outros países	1.100	1.300	770.000
Total mundial	269.000	270.000	70.000.000

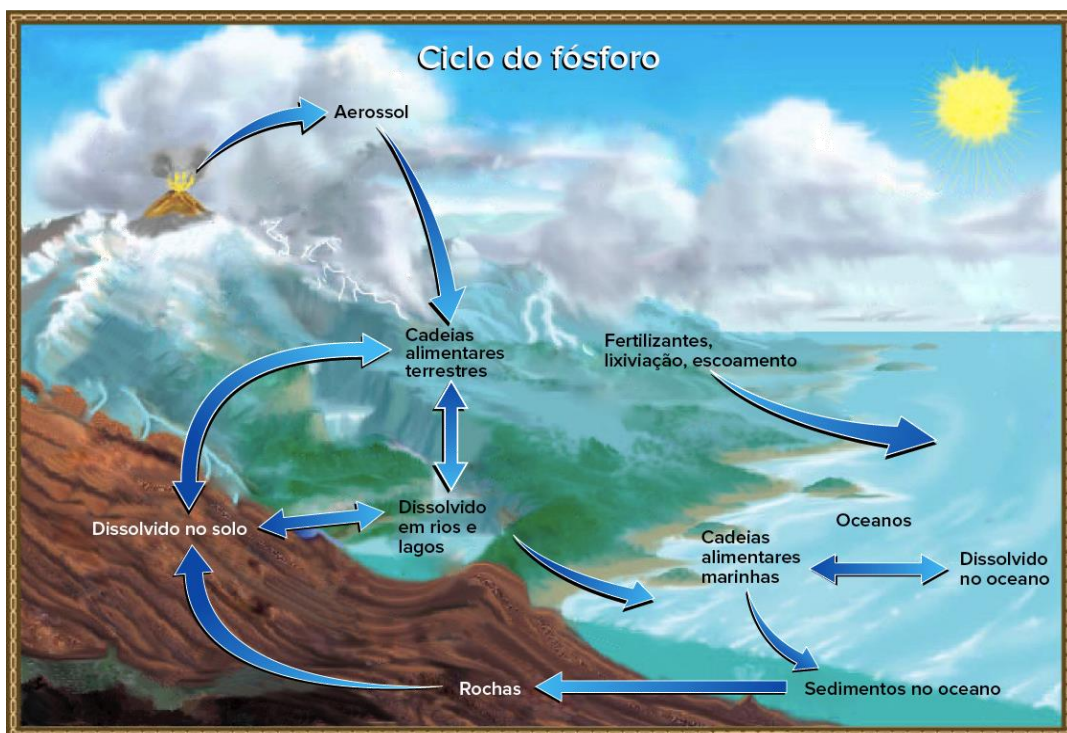
Fonte: adaptado e traduzido U.S. Geological Survey, 2019

U.S. Geological Survey (2019) cita também que grandes depósitos foram detectados nas plataformas continentais do Oceano Atlântico e do Oceano Pacífico, com isso estimam-se reservas em torno de 300 bilhões de toneladas de fósforo. No entanto, por hora, a mineração destes depósitos é altamente onerosa, encarecendo o produto final (DESMIDT *et al.*, 2014).

Apesar da procura de novas reservas o fósforo é considerado um recurso não renovável (REIJNDERS, 2014) e o rápido esgotamento das reservas desta rocha, como resultado da crescente exploração de PO_4^{3-} vêm chamando a atenção para estudos em busca de novas fontes de fósforo. Pesquisadores discordam sobre o prazo exato para depleção das reservas mundiais de fósforo em virtude dos diferentes modelos de cálculo utilizados. Van Vuuren, Bouwman e Beusen (2010) estimam que, até 2100, serão extraídos, sob estimativas otimistas, em torno de 20 a 35% das reservas atuais, já nos piores cenários, variaria de 40-60%.

Outro motivo para o esgotamento do fósforo se deve ao ciclo natural do fósforo (Figura 1). No ciclo do fósforo não há passagem desse elemento pela atmosfera e tem início quando as rochas sofrem intemperismo e liberam o íon fosfato no solo. Assim, esse composto pode ser incorporado por seres vivos e quando aproveitados podem retornar à natureza durante a decomposição da matéria orgânica. Se carregado para rios, lagos e mares o fósforo sedimenta e se incorpora às rochas em formação (DESMIDT *et al.*, 2014).

Figura 1 - Ciclo biogeoquímico do fósforo



Fonte: Khan Academy, 2019

Apesar das incertezas quanto ao tempo estimado para o esgotamento das reservas, todos os estudos assumem que em um dado momento, haverá um esgotamento de rocha fosfato

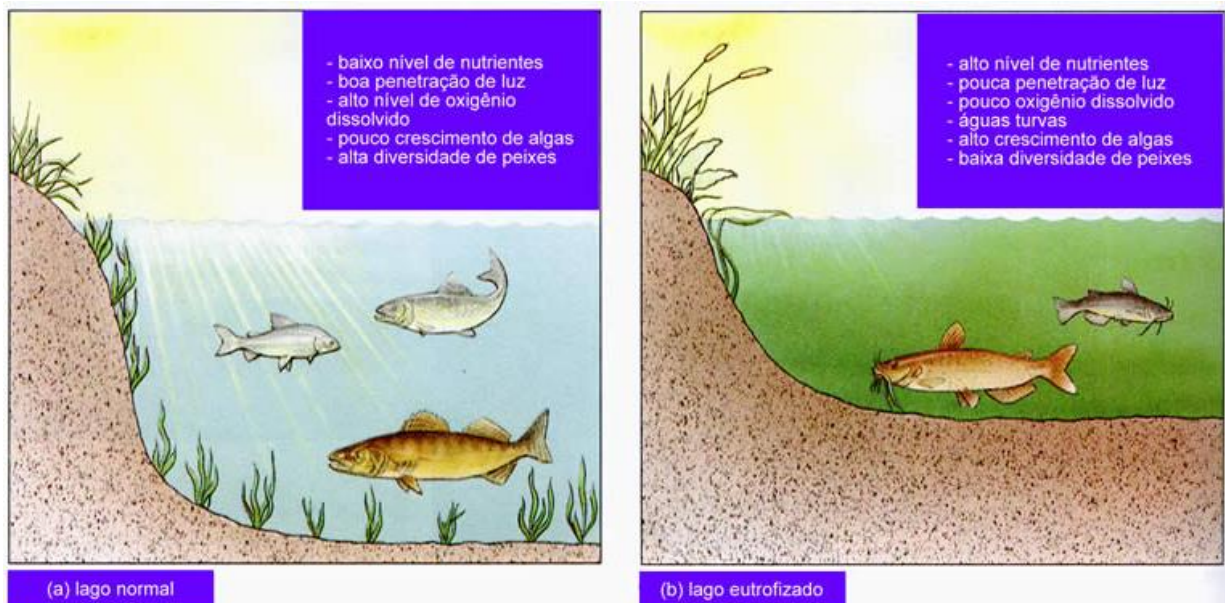
natural, o que significa que "não fazer nada" não é uma possibilidade sustentável a longo prazo (DESMIDT *et al.*, 2014).

A possibilidade de preços crescentes do produto em virtude da diminuição da oferta (VAN VUUREN; BOUWMAN; BEUSEN, 2010), junto à extração de reservas com menor qualidade impulsionam a pesquisa sobre opções para recuperar e reciclar este recurso essencial e não renovável (BRADFORD-HARTKE; LANT; LESLIE, 2012).

3.2. EUTROFIZAÇÃO

A eutrofização (Figura 2) é um processo de poluição de corpos hídricos em que ocorre a floração, um fenômeno no qual algas e cianobactérias se multiplicam rapidamente devido à quantidade excessiva de nutrientes disponíveis (CARPENTER, 1995). Esse fenômeno tem como consequências a diminuição da penetração de luz e de oxigênio dissolvido levando a um declínio acentuado na biodiversidade aquática, contribuindo para a formação de zonas mortas oceânicas, bem como a perda de recursos hídricos fundamentais para o abastecimento de água doméstico e industrial (CARPENTER, 1998).

Figura 2 – Características de ambientes aquáticos saudáveis e ambientes eutrofizados



Fonte: Raven, Berg e Johnson, 1998

A poluição por eutrofização ocorre quando excessos de dejetos orgânicos são jogados nas águas, o que acaba por interferir nesse ecossistema. A origem dos dejetos é que determina

o tipo de processo, dividido em eutrofização natural e artificial. O primeiro ocorre de maneira natural, à medida que os lagos envelhecem e são preenchidos com sedimentos, levando centenas de anos para ocorrerem (CHISLOCK *et al.*, 2013). Na artificial, as atividades humanas aceleraram a taxa e a extensão da eutrofização através de descargas pontuais e difusas de nutrientes limitantes, como nitrogênio e fósforo.

O problema da eutrofização tem como ponto de partida o acúmulo de nutrientes dissolvidos na água. Corpos d'água naturais possuem baixos níveis de nutrientes dissolvidos, limitando o desenvolvimento de produtores, especialmente as algas. Nestes ambientes a cadeia trófica mantém-se equilibrada. A luz consegue atingir as partes mais profundas dos corpos d'água e as plantas conseguem realizar a fotossíntese, garantindo a oxigenação do ambiente (RAVEN; BERG; JOHNSON, 1998).

Com a floração, as algas formam uma camada densa e esverdeada na superfície, impedindo a luz de atingir o fundo de rios ou lagos (CHISLOCK *et al.*, 2013). Sem luz, os organismos que vivem em camadas inferiores na água não conseguem fazer a fotossíntese adequadamente, o que reduz a quantidade de oxigênio disponível para manter os peixes e mamíferos aquáticos que ali vivem. Além disso, as algas que se desenvolvem fazem com que a água tenha sabor ou cheiro ruim ou produzam compostos tóxicos (CHORUS; BARTRAM, 1999), como é o caso das cianobactérias que se reproduzem de maneira intensa em ambientes eutrofizados. Várias espécies destes microrganismos são capazes de produzir toxinas, também chamadas de cianotoxinas. As cianotoxinas funcionam como uma proteção contra predação e podem causar danos graves se ingeridas pelos seres humanos. Em locais onde a água é utilizada para abastecimento, deve haver um constante monitoramento das cianobactérias e suas toxinas.

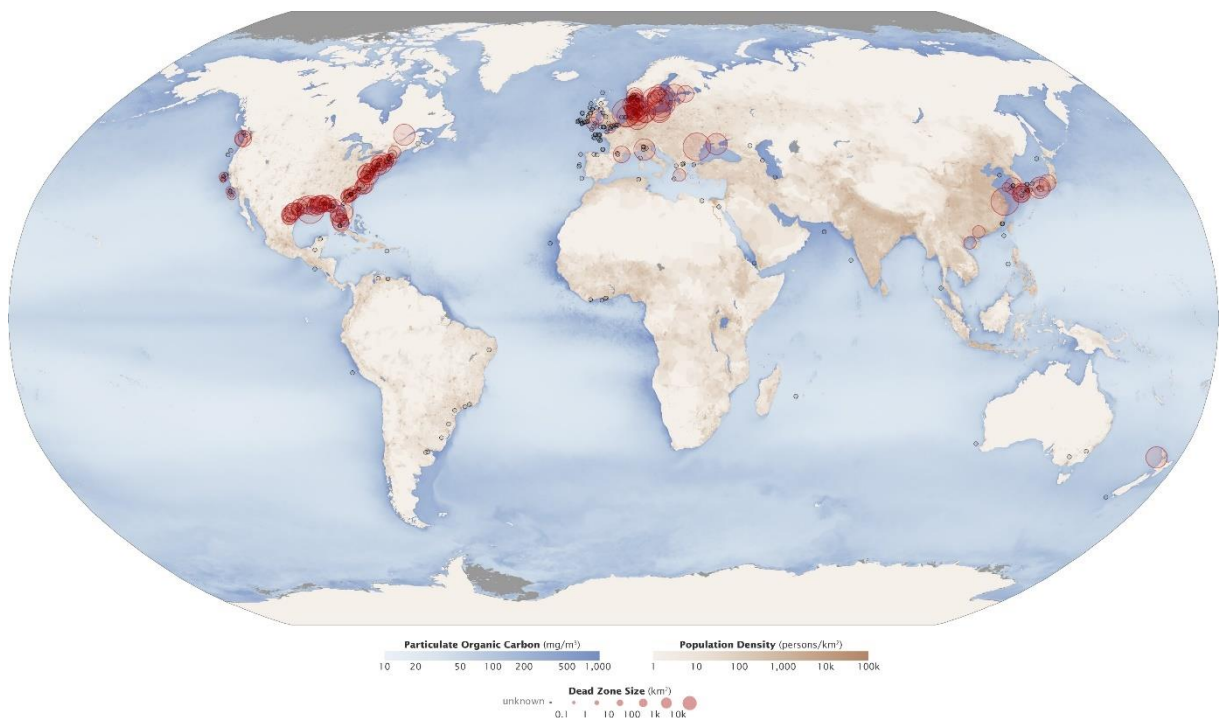
Todo o processo de eutrofização já é prejudicial ao meio ambiente por si só, e ainda possui mais uma grave consequência: agentes decompositores de matéria se multiplicam no meio eutrofizado (CHISLOCK *et al.*, 2013). Além disso, quando todas essas algas morrem e são decompostas por microrganismos, grandes quantidades de oxigênio são utilizadas na medida em que seus corpos são metabolizados. A decomposição pode baixar os níveis de oxigênio dissolvido na água e levar à morte por hipóxia (falta de oxigênio) de outros organismos aquáticos, como crustáceos e peixes.

O fósforo é a principal causa de eutrofização na maioria dos recursos hídricos (WANG, 2015), podendo entrar em um lago através de sistemas sépticos defeituosos, detergentes a base

de fósforo, fertilizantes utilizados na agricultura e confinamento de animais (CAPDEVIELLE *et al.*, 2013). Carpenter (2008) cita formas de mitigação da eutrofização, tais como a utilização racional de fertilizantes, a eliminação de detergentes que contenham fósforo e o tratamento de efluentes com etapa para a remoção de nutrientes.

Regiões de lagos e oceanos que são pobres em oxigênio devido ao aporte de um nutriente são chamados de zonas mortas. O número de zonas mortas tem crescido por muitos anos e mais de 400 dessas zonas existiam em 2008 (NASA EARTH OBSERVATORY, 2008). Uma das piores zonas mortas está na costa dos Estados Unidos no Golfo do México. Fertilizantes lixiviados da bacia do rio Mississippi criaram uma zona morta de mais de 22.000 km². Zonas mortas são encontradas em áreas de alta industrialização e densidade populacional ao redor do mundo (Figura 3).

Figura 3 – Localização e tamanho das zonas mortas mundiais



Fonte: NASA Earth Observatory, 2008

3.3. LEGISLAÇÃO

A descarga de fósforo em águas superficiais tem sido limitada por legislações com o objetivo de proteger os corpos hídricos de processos como a eutrofização. Com base na legislação do Rio Grande do Sul, Resolução CONSEMA nº 355/2017 (RIO GRANDE DO SUL, 2017), as concentrações de emissão permitidas variam conforme a vazão efluente despejada nos recursos hídricos. A concentração máxima permitida, para efluentes domésticos, é de 4 mg P.L⁻¹ para vazões inferiores a 1000 m³.d⁻¹. Porém, para qualquer vazão despejada é estabelecida uma eficiência mínima de 75%, como por ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Padrões de lançamento Resolução CONSEMA nº 355/2017

Faixa de vazão do efluente (m ³ /d)		Nitrogênio	Fósforo Total	
		Amoniacal (mg.L ⁻¹)	mg.L ⁻¹	Eficiência (%)
(1)	Q < 1.000	20	4	75
(2)	1.000 ≤ Q < 2.000	20	3	75
(3)	2.000 ≤ Q < 10.000	20	2	75
(4)	10.000 ≤ Q	20	1	75

Fonte: adaptado CONSEMA nº 355/2017

Já a Resolução do CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005) que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água limita em 0,15 mg P.L⁻¹ a máxima concentração de fósforo total em ambientes lóticos e tributários de ambientes intermediários (Classe 3- Águas Doces). Em ambientes lênticos de Classe 1, o máximo permitido é 0,02 mg P.L⁻¹.

Visando estabelecer critérios para a utilização de fósforo na formulação de detergentes em pó para o uso no mercado nacional, o governo brasileiro publicou a Resolução CONAMA nº 359/ 2005 (BRASIL, 2005) que dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo o território nacional. Nela foi estipulada a redução progressiva dos limites, ao longo de três anos subsequentes, até atingir o valor de 10,99% de P₂O₅ e 4,8% de fósforo total (P), em peso. Passado o prazo estipulado para adequação calculou-se uma redução do aporte de fósforo ao meio ambiente da ordem de 21,5% no período compreendido entre 2005 e 2008, alterando o aporte desse nutriente nas águas de 40,5 para 31,8 t.dia⁻¹ (BRASIL, 2010). Concluiu, no entanto, pela necessidade da adoção de limites mais restritivos.

3.4. FÓSFORO EM EFLUENTES

O fósforo em efluentes pode ser classificado em duas partes: particulado e dissolvido. Cada parte pode ser diferenciada como reativo e não-reativo. O fósforo reativo é definido como a parte que responde a testes colorimétricos sem hidrólises ou digestões oxidativas preliminares. Os ortofosfatos reativos incluem tanto formas solúveis, como aquelas que são fracamente ligadas ou adsorvidas sobre precipitados (METCALF & EDDY, 2014). As formas solúveis de fosfato que são encontradas em soluções aquosas incluem o ortofosfato, polifosfato (ácido hidrolisável) e fosfato orgânico. Os ortofosfatos, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 , são acessíveis para o metabolismo biológico sem quebra adicional. Os polifosfatos incluem aquelas moléculas com dois ou mais átomos de fósforo, oxigênio e em alguns casos, hidrogênio combinado a uma molécula complexa. Polifosfatos sofrem hidrólise em soluções aquosas até a forma de ortofosfato, no entanto, ela é lenta. O fósforo orgânico é usualmente de menor importância na maioria dos esgotos domésticos, mas pode ser um importante constituinte de efluentes industriais e lodos (CAVALCANTI, 2009). O fósforo orgânico é convertido em ortofosfato na oxidação aeróbia da matéria orgânica.

A composição das águas residuárias varia de acordo com a fonte, podendo afetar significativamente a recuperação de fósforo. Na Tabela 3, são apresentadas as concentrações de PO_4^{3-} e razão molar de diferentes fontes de efluentes.

Tabela 3 - Concentrações e razões molares de fósforo em efluentes de origens diversas

Fonte de Fósforo	Concentração de PO_4^{3-} (mg P.L ⁻¹)	Razão Molar
Efluente de Indústria de Fertilizante	1483	Mg:N:P = 1:1:1
Efluentes de aviário	370 ± 30	Mg:N:P = 1:1:1
Efluentes de porco	60	Mg:P = 1,2:1
Urina	638	Mg:P = 4,2:1 N:P = 0,55:1
Água de Aquicultura	247	Mg:P ≈ 1:1

Fonte: adaptado e traduzido Peng *et al.*, 2018

O desenvolvimento de tecnologias para remoção de fósforo começou na década de 1950 em resposta à questão da eutrofização e a necessidade de reduzir os níveis de fósforo que entram nas águas superficiais. A remoção foi inicialmente obtida por precipitação química, o que

continua sendo a tecnologia mais aplicada atualmente. Este método tem a desvantagem de aumentar a concentração de sais no efluente, o que pode ser desfavorável quando este é destinado para aplicações agrícolas. Nas últimas décadas do século 20, desenvolveu-se o processo denominado Remoção Biológica Melhorada de Fósforo ou *Enhanced biological phosphorus removal* (EBPR) que vêm se estabelecendo como uma solução mais econômica ao tratamento, principalmente de efluentes domésticos (METCALF & EDDY, 2014).

Segundo Cornel e Schaum (2009), aproximadamente 11% da carga de fósforo recebida é removida com o lodo no tratamento primário do esgoto. No tratamento biológico de águas residuárias, como lodos ativados, de 20 a 30% da carga de fósforo presente no efluente é incorporada na biomassa e removida com o excesso de lodo, mesmo sem processos de remoção de fósforo (PARSONS; SMITH, 2008).

Nas estações de tratamento de águas residuárias, com uma etapa terciária para a remoção de nutrientes, as concentrações de fósforo são reduzidas a níveis determinados em legislação. No total, aproximadamente 90% da carga de fósforo recebida é assim incorporada no lodo de esgoto (DESMIDT *et al.*, 2014). Com o EBPR, os organismos que acumulam fósforo (PAO) incorporam fósforo na biomassa celular e o fósforo é removido do processo por descarte de lodo (resíduos de lodo ativado) (METCALF & EDDY, 2014). Este processo requer uma operação mais complexa do sistema de tratamento (MARONEZE *et al.*, 2014).

A precipitação química com sais metálicos pode remover o fósforo para níveis de concentração que podem enquadrar-se aos padrões de emissão estabelecidos pela legislação. Os sais de ferro e alumínio são os mais utilizados atualmente para a precipitação do fosfato em virtude do custo. Os compostos mais utilizados são FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Com relação às eficiências do processo, remoções de até 95% são comumente relatadas (MARONEZE *et al.*, 2014). Independente destes elevados desempenhos, o lodo produzido é de difícil reuso pois os sais de fosfato formados não são disponíveis para plantas em condições normais de pH (DESMIDT *et al.*, 2014), sendo normalmente descartado como resíduo sólido industrial em aterros sanitários controlados, havendo severas limitações com respeito à contaminação de águas subterrâneas (RAMALHO, 2013; LOGANATHAN *et al.*, 2014). Os produtos químicos podem ser adicionados antes do tratamento primário, durante tratamento secundário ou como parte de um processo de tratamento terciário (METCALF & EDDY, 2014). No entanto, são necessárias grandes quantidades de sais metálicos para se ter remoções que alcancem 1 ou 2 mg P.L⁻¹, conseqüentemente gerando grandes volumes de lodo. Também, há

uma elevação no teor de sais na água, o que pode limitar as aplicações de reuso dos efluentes tratados.

As tecnologias atuais de remoção de fósforo não visam a recuperação do elemento, apenas evitam o despejo dos efluentes nos recursos hídricos com elevadas concentrações de nutrientes. Tecnologias para recuperação devem ser cada vez mais estudadas visando a sustentabilidade econômica e ambiental do processo de tratamento (CHEN *et al.*, 2009; CID; JASPER; HOFFMANN, 2018; HAMZAH *et al.*, 2018).

A recuperação do PO_4^{3-} em estações de tratamento de esgoto centralizadas convencionais pode ocorrer, contudo os níveis de PO_4^{3-} são mais baixos do que em sistemas descentralizados com separação na origem (TARAYRE *et al.*, 2016).

3.5. TECNOLOGIAS DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

Além da remoção de efluentes, há necessidade de se encontrar fontes alternativas e renováveis para obtenção de fósforo. Como comentado, o fósforo é um recurso limitado com uma média de preço que quase triplicou entre 2005 e 2015 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2005; 2015).

Esgotos sanitários são ricos em fósforo, com concentrações que variam entre 3,7 a 11,0 mg/L (METCALF & EDDY, 2014). No entanto, ainda são uma fonte inexplorada de fósforo, podendo sua recuperação satisfazer de 15% a 20% da demanda mundial do mineral (YUAN; PRATT; BATSTONE, 2012).

Abordagens físicas, biológicas e químicas para recuperar fósforo de águas residuárias estão sendo desenvolvidos, incluindo cristalização, adsorção e troca iônica, processos de membrana, processos eletroquímicos e processos biológicos (BRADFORD-HARTKE; LANT; LESLIE, 2012; CID; JASPER; HOFFMANN, 2018; ICHIHASHI; HIROOKA, 2012; LOGANATHAN *et al.*, 2014; SHIH *et al.*, 2017; TIAN *et al.*, 2016). No entanto, apresentam limitações, pois podem produzir compostos de baixa pureza, com custos altos ou operacionalmente complexos.

A precipitação de fósforo utilizando cálcio e magnésio são alternativas aos sais metálicos de ferro e alumínio. O baixo custo dos insumos, associado à facilidade de manuseio são consideradas as principais vantagens desta técnica. A tecnologia, também denominada

cristalização, é uma abordagem extensivamente pesquisada com uma taxa de recuperação relativamente alta e eficiente, além de formar produtos valiosos com poucos recursos e riscos ambientais (DAI *et al.*, 2016; PANTZIAROS *et al.*, 2018).

Na forma de cálcio, o hidróxido é adicionado ao efluente contendo fósforo, reagindo com a alcalinidade natural do bicarbonato para precipitar CaCO_3 . À medida que o valor do pH aumenta, os íons de cálcio em excesso, reagem com o fosfato, precipitando um composto chamado de hidroxiapatita (HAP) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (METCALF & EDDY, 2014).

Além da remoção de fósforo, o cálcio pode atuar na clarificação do efluente, se este possuir material particulado e condições de pH e alcalinidade adequadas (CHEN *et al.*, 2009). Outro fato de interesse no uso de cálcio para a precipitação química de fósforo é o grande interesse comercial das indústrias de fertilizantes no produto precipitado (JOWETT *et al.*, 2018) e o uso na área da saúde, voltada ao uso para implantes e próteses (COSTA *et al.*, 2009).

Já as reações com magnésio ocorrem sob condições alcalinas, originando um precipitado denominado de estruvita (MAP) $[\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, que é capaz de remover simultaneamente NH_4^+ e PO_4^{3-} dos efluentes (SHIH *et al.*, 2017). A estruvita é uma substância cristalina composta de magnésio, amônia e fósforo em concentrações molares equivalentes (CAPDEVIELLE *et al.*, 2013). Devido à sua baixa solubilidade em soluções de pH neutro, a estruvita é considerada um fertilizante de liberação lenta, com excelente desempenho agrícola (HUTNIK *et al.*, 2013).

No processo de cristalização, o desenvolvimento de um cristal geralmente segue três fases químicas: supersaturação, nucleação (nascimento do cristal) e crescimento do cristal (PENG *et al.*, 2018). Três diferentes tipos de mecanismos de nucleação foram investigados: (1) cristalização homogênea, que ocorre espontaneamente apenas em soluções altamente purificadas ou supersaturadas, (2) cristalização heterogênea que ocorre em uma solução contendo partículas impuras (por exemplo, poeira em suspensão) ou materiais de sementes, e (3) cristalização de auto-nucleação (ou nucleação secundária da superfície) que ocorre com base em cristais nucleados primários (CID, JASPER, HOFFMANN, 2018)). Destes tipos de nucleação, a nucleação heterogênea e auto-nucleação são os predominantes mecanismos de nucleação no tratamento de águas residuais.

Os principais parâmetros que afetam a cristalização do Ca-P são o pH, a divisão molar, intensidade de mistura e tipo de reator (PENG *et al.*, 2018). Muitos estudos têm se concentrado

na influência do pH na recuperação de P por cristalização. Estudos relataram que a condição ideal de pH é um ambiente levemente alcalino (aproximadamente pH ~ 9). À medida que o valor do pH aumentou de 8,5 para 9,5, o valor de P a taxa de remoção aumentou significativamente de 65,1 para 95,8% (SHIH *et al.*, 2017).

O uso de sais de cálcio e magnésio apresentam desempenho inferior ao ferro e alumínio, além de necessitar de condições específicas para a ocorrência da reação já que a proporção molar de Mg:N:P deve estar em torno de 1:1:1 (PENG *et al.*, 2018), exigência que limita sua aplicação industrial. No entanto, plantas de estações de tratamento utilizando esta técnica já estão em escala operacional na Europa (como na Holanda e Alemanha), América do Norte e Ásia (Japão), o que indica a viabilidade técnica da recuperação de fósforo (DESMIDT *et al.*, 2014).

Nas últimas décadas, muitos estudos foram realizados para recuperar o fósforo de vários tipos de águas residuárias, como efluentes da indústria de fertilizantes (HUTNIK *et al.*, 2013), lixiviado municipal (ZHANG; DING; REN, 2009), concentrado de membrana (BRADFORD-HARTKE; LANT; LESLIE, 2012), sobrenadante de tratamentos anaeróbicos (DAI *et al.*, 2016), urina (TIAN *et al.*, 2016), águas residuárias de aquacultura (ZHANG *et al.*, 2017) e outros tipos de efluentes com altas concentrações de fósforo.

3.6. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida (CAVALCANTI, 2009). Esse processo se dá pela transferência de determinada substância (adsorvato) que está em solução em uma fase líquida para a interface de uma fase sólida (adsorvente), formando uma interação entre adsorvato e adsorvente. Essa interação, que consiste em possibilitar a fixação de substâncias em um meio adsorvente, tem como variável de eficiência a área de contato entre os meios envolvidos (METCALF & EDDY, 2014).

Adsorção é uma operação unitária utilizada para a remoção de contaminantes orgânicos dissolvidos na água. A adsorção tem aplicações no tratamento de água para consumo humano, tratamento avançado de águas residuárias, tratamento de água para processos industriais que requeiram alta qualidade e tratamento de águas subterrâneas contaminadas com solventes orgânicos e derivados de petróleo (NATURALTEC, 2018).

O equilíbrio e a cinética são importantes no processo de adsorção de um contaminante na superfície do adsorvente. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) a cinética da adsorção determina a rapidez com que o equilíbrio é atingido, sendo função das taxas de transferência de massa.

Os desempenhos nesse processo são elevados, geralmente na ordem de 90% de eficiência de remoção de fósforo. Além disso, considera-se um processo simples e de fácil operação (MARONEZE *et al.*, 2014).

3.6.1. Parâmetros interferentes da adsorção

Dentre os fatores que interferem na adsorção, levando-se em consideração o adsorvato, destacam-se: concentração, características moleculares (massa, tamanho, estrutura e polaridade), forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos. Para os materiais adsorventes, os fatores determinantes da capacidade no equilíbrio e da velocidade de se chegar a esta capacidade, incluem quantidade de adsorvente, área superficial, natureza físico-química da superfície, polaridade, estrutura e distribuição porosa, disponibilidade da superfície para as moléculas ou íons do adsorvato, tamanho e forma das partículas do adsorvente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Há também algumas condições operacionais que influenciam na capacidade de adsorção do sistema como a concentração da matéria orgânica em solução, os parâmetros de mistura (tempo de contato e gradiente de velocidade, pH), a afinidade das superfícies em contato, o pH e mecanismos físicos e químicos associados (CAVALCANTI, 2009).

O pH afeta a adsorção a medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas que devem ser removidas e influencia na distribuição de cargas na superfície do adsorvente (MARIN *et al.*, 2015). Alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Dessa forma, é necessário conhecer a influência que este parâmetro exerce sobre o processo de adsorção (MALL *et al.*, 2006).

Segundo Marin *et al.* (2015) a temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema. Também, interferem nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente. Por exemplo,

Panagiotou *et al.* (2018) citam que nas temperaturas mais altas (acima de 30 °C) a solubilidade do CaO, presente na casca de ovo calcinada, aumenta. No entanto, em temperaturas ainda mais altas (acima de 50 °C), a dessorção de PO_4^{3-} da superfície de adsorção também pode ocorrer.

O tamanho de partícula de um adsorvente desempenha um papel muito importante na capacidade de adsorção. Panagiotou *et al.* (2018) mostraram o efeito do tamanho da partícula na adsorção de fósforo. O tamanho mínimo de partícula apresentou maior adsorção que o tamanho maior. O tamanho pequeno do adsorvente aumenta a área da superfície para adsorção. O aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do tamanho das partículas sugere que o nutriente adsorve preferencialmente na superfície externa e não penetra completamente na partícula devido ao impedimento geométrico de moléculas grandes. A relação da capacidade de adsorção com o tamanho das partículas depende de dois critérios: (i) a estrutura química da molécula (sua carga iônica) e sua química (sua capacidade de formar espécies hidrolisadas) e (ii) a característica intrínseca do adsorvente (sua cristalinidade, porosidade rigidez das cadeias poliméricas). Como a adsorção é um fenômeno superficial, isso pode ser atribuído à relação entre a área específica efetiva da superfície das partículas adsorventes e seus tamanhos (MARIN *et al.*, 2015).

3.6.2. Isotermas de adsorção

No equilíbrio, a partição do contaminante entre as fases líquida (água) e sólida (adsorvente) é descrita por uma relação matemática semiempírica chamada de isoterma de adsorção (HELLER; PÁDUA, 2016). A palavra isoterma significa “temperatura uniforme”, pois a partição entre as fases líquida e sólida varia com a temperatura.

As isotermas descrevem a relação de equilíbrio entre (1) a massa do contaminante adsorvida por unidade de massa do adsorvente e (2) concentração de equilíbrio do contaminante na água. As isotermas dependem de determinação experimental de coeficientes empíricos. As formas mais comuns de isotermas são a de Langmuir e a de Freundlich (METCALF & EDDY, 2014).

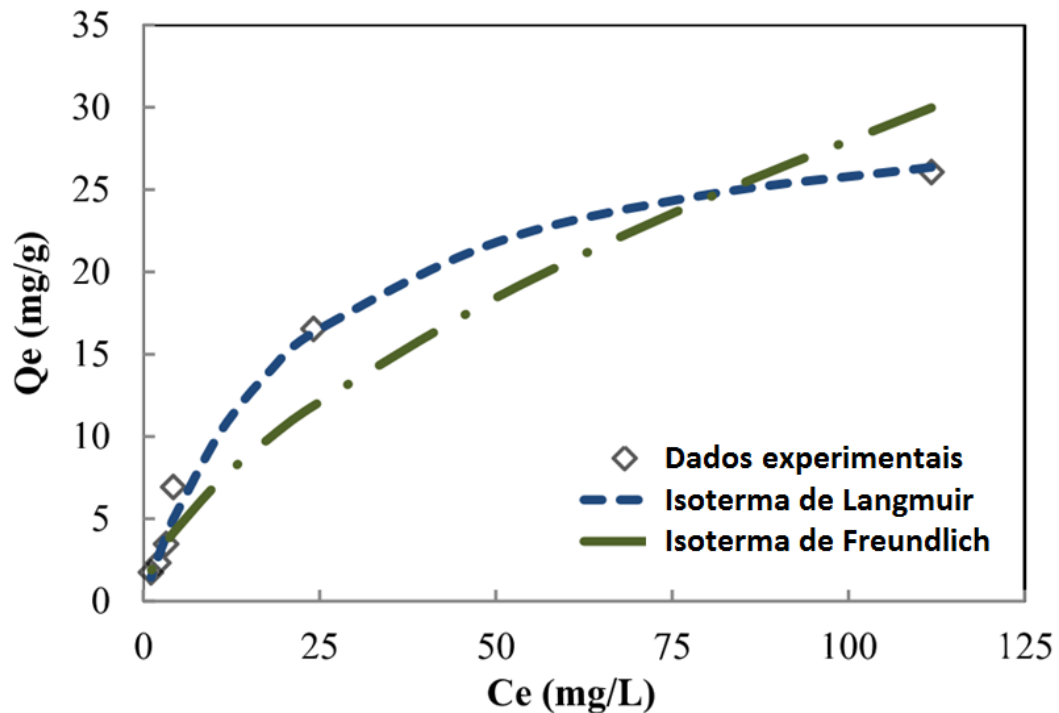
Na *isoterma de Langmuir* o adsorvente pode ficar totalmente saturado, chegando a uma capacidade de adsorção máxima (q_{max}). Este modelo segue as seguintes suposições: (1) a superfície contém um número fixo de sítios de adsorção, (2) todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si, (3) a adsorção é limitada à monocamada, (4) a

energia de adsorção de todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças dos sítios e (5) a adsorção é reversível (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A *isoterma de Freundlich* oferece um modelo alternativo que se aplica a casos onde a superfície é heterogênea, que resulta em uma distribuição de energias associadas com a adsorção nas superfícies (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A Figura 4 ilustra as formas das duas isotermas, onde se plota os dados experimentais obtidos em ensaios comparando aos modelos isotérmicos, nos eixos se colocam abcissas se coloca os valores de C_e que é a concentração de fósforo em equilíbrio (mg.L^{-1}), já no eixo das ordenadas se plota os valores de q_e que é a massa de fósforo adsorvida no adsorvente (mg.g^{-1}).

Figura 4 – Dados experimentais modelados isotermas não lineares Freundlich e Langmuir



Fonte: traduzido Panagiotou *et al.*, 2018

Para se determinar qual a forma de isoterma que se ajusta a adsorção do contaminante, é necessário realizar experimentos nos quais diferentes massas de adsorvente são misturadas com a água contendo uma concentração constante do contaminante, em diferentes recipientes (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Após um tempo de contato para o equilíbrio, o adsorvente é removido por filtração ou centrifugação, medindo-se as concentrações remanescentes do contaminante nos líquidos dos diferentes recipientes.

Para a adsorção de fosfato, Köse e Kivanç (2011) observaram que a isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos resultados, enquanto Panagiotou *et al.*, (2018) mediram melhor ajuste com a isoterma de Langmuir. A quimissorção é frequentemente indicada como o principal mecanismo de sorção (HAMZAH *et al.*, 2018; YADAV *et al.*, 2015)

3.6.3. Cinética

Os estudos de equilíbrio são importantes para determinar a eficácia da adsorção. No entanto, também é útil estudar o tipo de mecanismo para o processo de adsorção em avaliação. No propósito de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo, que incluem transferência de massa e reações químicas, modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar os dados experimentais (HAMZAH *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2015). Os parâmetros cinéticos provêm informação que é requerida para selecionar as condições ótimas de uma futura aplicação do processo de remoção em escala industrial (KÖSE; KIVANÇ, 2011).

Todas as informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorvato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade (PANAGIOTOU *et al.*, 2018). É importante calcular os parâmetros cinéticos em processos de adsorção, pois permite estimar a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido (LOGANATHAN *et al.*, 2014).

Uma equação de taxa satisfatória muitas vezes não fornece todas as informações necessárias para elucidar o mecanismo. No entanto, os parâmetros cinéticos calculados podem ser de valor prático no que se refere ao tempo e quantidade de material consumido nos experimentos (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Além disso, é necessário conhecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade de um adsorvente (MITTAL *et al.*, 2016).

Vários modelos podem ser usados para expressar um dado mecanismo de adsorção. Para a adsorção do fósforo, geralmente os modelos mais usados são representados pelas equações de pseudo-primeira-ordem de Lagergren e de pseudo-segunda-ordem (KÖSE; KIVANÇ, 2011; PANAGIOTOU *et al.*, 2018). Os modelos assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química e que a velocidade de adsorção pode ser determinada, respectivamente, pelas equações

de velocidade de reação de primeira e segunda ordens. Estes modelos apresentam a quimissorção como uma etapa de controle da velocidade da reação.

O modelo de pseudo-primeira-ordem avalia se a cinética de adsorção dos íons é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato. No entanto limita-se a tempos de contato baixos (MOUSSOUT *et al.*, 2018).

Já o modelo de pseudo-segunda-ordem baseia-se na hipótese de que a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. Ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem, mostra-se aplicável ao intervalo completo de adsorção (HO, MCKAY, 1998).

3.7. ADSORVENTES ALTERNATIVOS

Carvão ativado é preparado a partir de materiais como madeira, casca de coco, ossos e carvão mineral (HELLER; PÁDUA, 2016), além de materiais não renováveis, como carvão betuminoso, antracito, lignita e turfa (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). O material que resulta apresenta uma estrutura altamente porosa constituída quase que inteiramente de carvão. A manufatura para alcançar produtos de qualidade é dispendiosa. Vê-se a necessidade de encontrar adsorventes alternativos, de fácil obtenção e com eficiente aplicação.

Neste sentido, o esforço de pesquisa e desenvolvimento tem sido direcionado a consolidação de adsorventes de baixo custo (HAMZAH *et al.*, 2018). De acordo com Peng *et al.* (2018) adsorventes alternativos podem ser preparados a partir de uma ampla variedade de matérias-primas com abundância na natureza, estabilidade natural, falta de toxicidade e boa biodegradabilidade para recuperação de PO_4^{3-} . Entre os materiais de maior potencial de exploração citam-se os alumino silicatos e os resíduos agrícolas como casca de ovo calcinado (KÖSE; KIVANÇ, 2011; PANAGIOTOU *et al.*, 2018), casca de arroz, resíduo de suco de fruta (YADAV *et al.*, 2015), concha de caracóis (OLADOJA *et al.*, 2012), concha de mexilhão (PARADELOA *et al.*, 2016) e osso de vaca (GU *et al.*, 2015).

Adsorventes de baixo custo são controlados basicamente por forças físicas, com algumas exceções. As principais forças físicas que controlam a adsorção são Forças de Van der Waals, hidrofobicidade, ligações de hidrogênio, polaridade, interação química e estereoquímica, interação dipolo dipolo (IMRAN; MOHD; TABREZ, 2012), este processo é denominado fisissorção. Para um processo de adsorção eficaz, a molécula do adsorvato e os

poros da superfície do adsorvente precisam ter tamanhos comparáveis. Também tem sido observado que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do poluente (PANAGIOTOU *et al.*, 2018). Estas forças intermoleculares têm um longo alcance e possuem intensidades diferentes (CAVALCANTI, 2009). A adsorção física é exotérmica e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa (HELLER; PÁDUA, 2016).

Em alguns casos, o processo de adsorção envolve grupos presentes na superfície dos adsorventes e o poluentes. Este processo é chamado de quimissorção onde os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido formam um rearranjo e os seus respectivos orbitais mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos, podendo ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A adsorção ocorre através da formação de compostos carbono-oxigênio na superfície do adsorvente. A natureza e a quantidade de ligações carbono-oxigênio dependem da natureza da superfície do carbono, natureza do tratamento oxidativo, área superficial, temperatura e pressão (IMRAN, 2012).

Materiais compostos de alumínio (Al), ferro (Fe) ou cálcio (Ca) são os principais adsorventes utilizados para remoção de fosfato (OLADOJA *et al.*, 2012). Através do uso destes materiais, o processo ocorre por adsorção e precipitação mutuamente, determinada pelo potencial redox e pH (PANAGIOTOU *et al.*, 2018). As reações com superfícies de óxidos de cálcio envolvem a adsorção de pequenas quantidades de fosfato seguida pela precipitação de fosfato de cálcio, onde a adsorção inicial ocorre pela interação com íons fosfato que produzem aglomerados na superfície que agem como núcleos para subseqüentes crescimento de cristal.

3.8. CASCA DE OVO

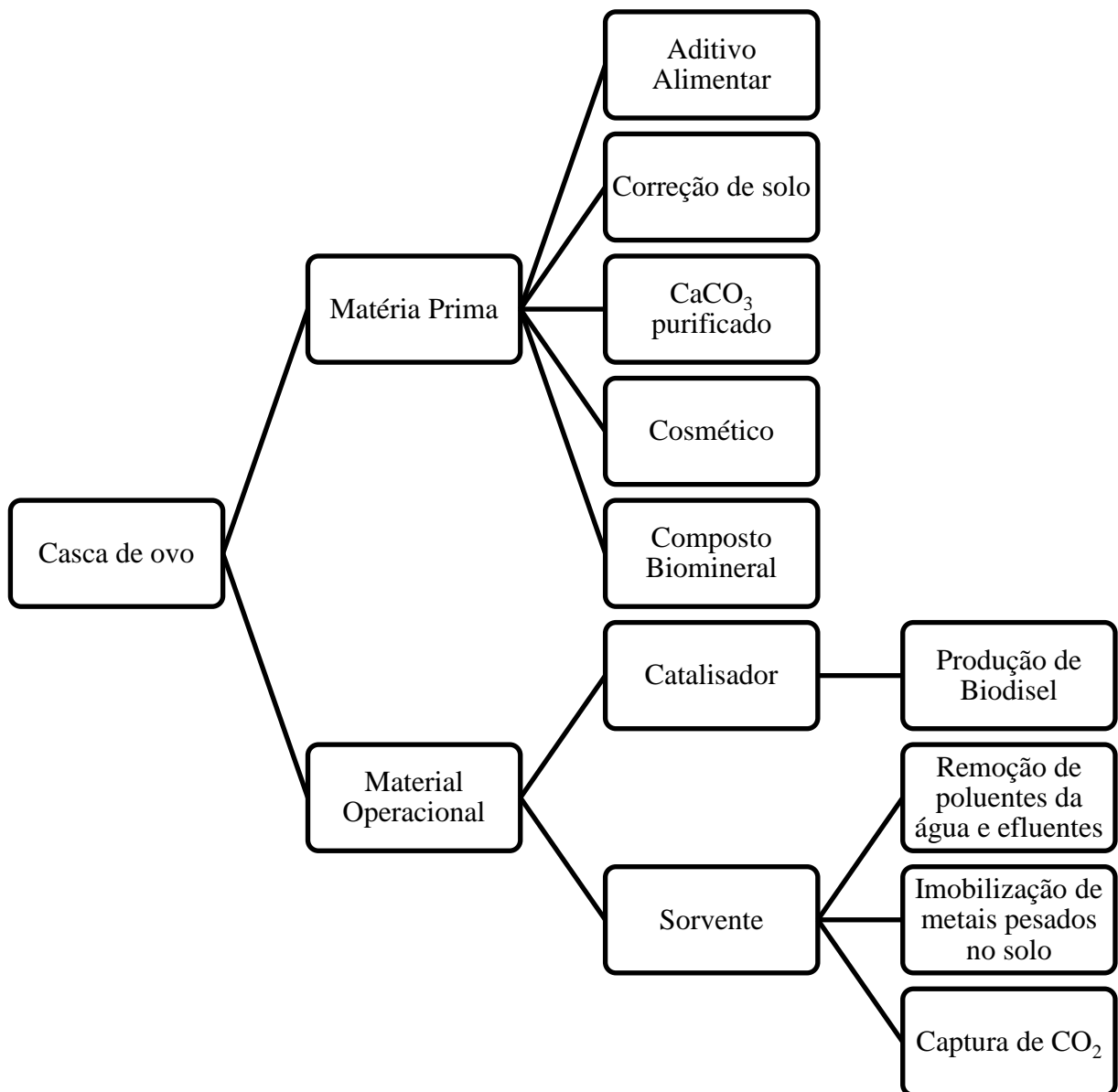
Nos últimos anos, o mercado de produtos a base de ovo cresceu significativamente, refletindo a crescente demanda dos consumidores pelo produto. A indústria de processamento de ovos é muito competitiva e oferece uma ampla gama de produtos. Independentemente do produto a base de ovo produzido, a geração de resíduos na operação está associada à casca de ovo *in natura* (COIN) obtida a partir de processamento da matéria-prima (ovos em casca).

Oliveira, Benelli e Amante (2013) estimam que COIN represente cerca de 11% do total de peso seco do ovo.

Como a produção brasileira de ovos em 2017 excedeu a 3,3 bilhões de dúzias (GLOBO RURAL, 2018) e um peso médio de 60 g por ovo (STADELMAN, 2000) estima-se que cerca de 261,4 mil toneladas do resíduo foram produzidas no ano, apenas no Brasil, constituindo-se em um resíduo abundante para ser aproveitado. No entanto, os mesmos são comumente descarregados e descartados em aterros sanitários (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013).

Casca de ovo é um composto biomineralizado de cristais de calcita incorporados em uma estrutura orgânica de fibras proteicas. Possui densidade de cerca de $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$. Essa estrutura macroporosa contém vazios com volume total próximo a $0,006 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e área superficial variando entre $0,84$ e $1,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (EHRAMPOUSH *et al.*, 2011; GAO; XU, 2012). Os principais constituintes da CO são carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio e magnésio, além de matéria orgânica (CARVALHO *et al.*, 2013; MITTAL *et al.*, 2016). Traços de sódio (Na), potássio (K), e os metais Mn, Fe, Cu e Sr também estão presentes na casca de ovo (BALÁŽ, 2014). Casca de ovo é um material alcalino rico em nitrogênio, com alto teor de CaCO_3 e baixa porcentagem de matéria orgânica (perto de 6% (w/w)) (QUINA; SOARES; QUINTA-FERREIRA, 2017). Estes autores classificam os potenciais reaproveitamentos deste material, em que se destacam o uso como aditivo alimentar, tanto humano como animal, correção de solo e como adsorvente de poluentes (Figura 5).

Figura 5 - Múltiplos usos da casca de ovo como matéria prima ou material para operações diversas



Fonte: traduzido e adaptado Quina; Soares e Quinta-Ferreira, 2017

As propriedades da casca de ovo são relatadas como potencialmente aceitáveis para suprimir as necessidades do solo em termos de cálcio (CORDEIRO, HINCKE, 2011) devido às altas concentrações de CaCO_3 . Além disso, possui a vantagem em comparação a outras fontes de cálcio pelo baixo nível de substâncias tóxicas presentes. Seu conteúdo de carbonato favorece o ajuste do pH do solo ácido (geralmente chamado de “calagem”, que corresponde a produtos alcalinizantes para elevar o pH do solo). A disponibilidade de nutrientes foliares depende do pH da solução do solo. Em particular, quando a acidez do solo é alta ($\text{pH} < 4,5$), sua concentração de cálcio é baixa e a bioacessibilidade é prejudicada, afetando o desenvolvimento normal das plantas (VARENNES, 2003). Segundo Oliveira, Benelli e Amante (2013), a preparação do COIN para a incorporação do solo em geral, com a transformação em pó, requer

secagem a 180 °C para remoção de umidade e inativação microbiana seguida de esmagamento e moagem. Trata-se de um processo simples, com perdas mínimas (cerca de 1%). Além da forma comentada, a COIN pode ser utilizada como ingrediente em uma mistura para a produção de um composto para alteração e melhoria do solo (fertilizante) (SOARES; QUINA; QUINTA-FERREIRA, 2015).

O interesse em COIN como sorvente é principalmente associado a (GURU, DASH, 2014): i) grupo carbonato, que possui propriedades de troca catiônica, aumenta o pH e a densidade de carga negativa da superfície, levando à atração de íons metálicos com carga positiva; ii) grupos funcionais de proteínas, que podem ligar íons metálicos e formar ligações iônicas, iii) Ca (II) na superfície CO, que permite a permuta iônica com metais. Como a COIN é composto principalmente por CaCO₃, espera-se que ele seja um sorvente do tipo calcita. Diante de suas características, a COIN tem sido estudada para tratamentos de água e esgoto, remediações de solo e tratamento de poluições atmosféricas (MITTAL *et al.*, 2016). É comum a calcinação e/ou incorporação aditiva para aumentar a seletividade e capacidade de sorção para poluentes específicos (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Dentro da remoção de poluentes inorgânicos de águas residuárias, a adsorção de metais pesados é a mais avaliada. As soluções aquosas equilibradas com cascas de ovos tornam-se mais básicas, havendo a precipitação de metais (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013).

Com relação à remediação de solos, a COIN tem sido indicado como um agente imobilizante para metais pesados, principalmente para reduzir sua solubilidade e biodisponibilidade (GURU, DASH, 2014). Lee *et al.* (2013) avaliaram o efeito da COIN, combinado com um fertilizante na imobilização de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em um solo agrícola neutro próximo a minas abandonadas. O estudo concluiu que 80 dias após a incorporação de 5% (p/p) de casca de ovo no solo, as concentrações de Cd e Pb foram reduzidas para 68 e 93%, respectivamente.

O estudo e o desenvolvimento de tecnologias para captura e armazenamento de CO₂ de emissões atmosféricas são de interesse especial para as comunidades industriais e científicas. Entre as tecnologias de captura de CO₂ diversas abordaram o uso de sorvente sólido para remoção de CO₂ como um filtro fixado em chaminés. Entre os absorventes disponíveis, os materiais à base de CaO, como a casca de ovo, foram considerados promissores devido a sua

elevada capacidade de sorção em elevada temperatura operacional e grande durabilidade (OLIVARES-MARIN *et al.*, 2012;.YU; HUANG; TAN, 2012).

3.9. PRODUTOS DA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

Nos últimos anos, muitos estudos avaliaram a aplicação de produtos à base de fósforo recuperado, particularmente no que diz respeito ao seu uso como fertilizante (QUINA; SOARES; QUINTA-FERREIRA, 2017). Quando aplicado com esta finalidade, a casca de ovo se dissolverá na água do solo e, em seguida, precipitará ou se associará com partículas do solo. Em ambas as circunstâncias, o fósforo fica em equilíbrio com a solução do solo, e o fósforo dissolvido é absorvido por plantas. A disponibilidade da planta para o fósforo, a partir de materiais recuperados, é relacionada à sua área específica e está inversamente associado ao tamanho do grânulo do material, o que indica que seu desempenho depende da sua taxa de lixiviação (PENG *et al.*, 2018).

Cabeza *et al.* (2011) usaram diferentes concentrações de fósforo para avaliar o desempenho de produtos recuperados aplicado em dois solos com valores de pH contrastantes. Foi encontrado que a estruvita (MAP) era tão eficaz quanto o superfosfato triplo em solos ácidos ou alcalinos, enquanto o fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) era eficaz em solos ácidos.

Köse e Kivanç (2011), estudando a adsorção do fósforo na casca de ovo, reportaram uma capacidade máxima de 23,02 mg.g^{-1} . Em seguida, a fim de encontrar um dessorvente adequado para a recuperação de fosfato do material suporte foram realizados testes em batelada utilizando hidróxido de sódio e cloreto de sódio, obtendo desorbilidade de 37,6% e 0,7%, respectivamente. Isso mostra que, embora a casca do ovo calcinada tenha uma alta capacidade de adsorção de fósforo, a dessorção não é completamente reversível, sendo difícil de se obter o fósforo na forma natural. No entanto, em invés de recapturar fósforo, outra alternativa é utilizar o material resultante como fertilizante.

Panagiotou *et al.*(2018) apresentam em seu estudo que o composto formado quando fósforo liga-se a cascas de ovos calcinadas é o fosfato bicálcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A síntese deste composto sob estas condições pode ser de grande interesse devido a sua alta solubilidade ($\log K_{so} = 6,59$) e alta relação Ca / P que o torna um fertilizante em potencial.

3.10. VIABILIDADE ECONÔMICA

A viabilidade de recuperação de fósforo é determinada principalmente pelos custos operacionais e pelos lucros produzidos pelo comércio. Tian *et al.* (2016) relataram que cerca de 2,58 kg de precipitados de estruvita foram recuperados de 1 m³ de urina hidrolisada, tendo os precipitados obtidos teores de 8,1 a 19,0% de fósforo. Bradford-Hartke, Lant e Leslie, (2012) mostraram que a recuperação de estruvita de águas residuárias em processo com membranas usando cogeração consumia menos energia (260 kWh/kg P) do que um sistema sem cogeração a um nível de consumo de água de 250 L/hab/d (cerca de 510 kWh/kg P).

Os custos em termos de operação e investimento são maiores para recuperar fósforo em concentrações mais baixas. Cornel e Schaum (2009) mostraram que uma faixa de concentrações de fósforo de 50 a 60 mg P. L⁻¹ poderia ser aproveitada para uma recuperação economicamente viável. Estudos utilizando efluentes com concentrações menores de fósforo necessitam ser realizados, principalmente visando viabilizar esta operação. Neste sentido, adsorventes obtidos a partir de resíduos é uma boa opção de estudo (CARVALHO *et al.*, 2013) e possível aplicação.

Embora a viabilidade econômica tenha sido significativamente limitada por altos custos operacionais, outros benefícios são associados à recuperação de fósforo. A produção de lodos e precipitados indesejados diminui, reduzindo custos de disposição final (PENG *et al.*, 2018). A recuperação de produtos baseados em fósforo fornece alternativas para agricultura e indústria. Os compostos gerados são de alta qualidade e podem ser usados diretamente como fertilizantes de liberação lenta para a produção agrícola (JOWETT *et al.*, 2018). Além disso, um importante benefício ambiental da recuperação de fósforo é a prevenção da eutrofização em ambientes aquáticos. Portanto, se os incentivos econômicos para a recuperação de P forem insuficientes, os benefícios ambientais e as regulamentações governamentais poderão ser o incentivo necessário para recuperar este nutriente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os testes do estudo proposto foram realizados em escala laboratorial, no Laboratório de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1. PREPARO DAS CASCAS DE OVOS

As amostras de cascas de ovos *in natura* (COIN) foram coletadas em casa, a partir do consumo próprio. Para remover impurezas e poluentes, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa por 24 horas a 100° C. Após a secagem, as cascas de ovo foram calcinadas em uma mufla 600 °C por 4 horas e a 800 °C por 2 horas, denominadas respectivamente de COC600 e COC800.

Esses valores foram baseados no estudo de Köse e Kivanç (2011) que investigaram o COC por 2 horas em temperaturas que variaram de 200 a 1000 °C e encontrou maior eficiência de remoção com fósforo as maiores calcinações de temperaturas. Panagiotou *et al.*(2018) expôs a COIN a 600 °C por 4 horas e a 900 °C por 30 minutos.

As cascas de ovo calcinadas (COC) foram subsequentemente moídas com almofariz e pistilo e o pó resultante foi selecionado através de um conjunto de peneiras para tamanhos inferiores a 0,590 mm (28 mesh). Panagiotou *et al.*(2018) concluíram em seu estudo que diâmetros de partículas inferiores a 1 mm apresentaram uma capacidade de adsorção de fósforo melhorada, que está relacionada ao aumento da área superficial específica. Amostras de COC600 e COC800 foram analisadas pelos métodos descritos na Seção 4.5.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Os ensaios de Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), microanálise química elementar (EDS) e área superficial específica foram usados para caracterizar o adsorvente produzido com a casca de ovo (COC600 e COC800).

O ensaio de Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) foi realizado no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica – LAMAT/UFRGS. O equipamento utilizado foi

uma termo balança modelo SDTQ600. O ensaio foi realizado em nitrogênio, utilizando uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), em um intervalo de temperatura de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A morfologia do adsorvente foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com modelo Phenom ProX Desktop SEM. As análises foram feitas no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), pertencente ao Departamento de Materiais. O equipamento caracteriza-se por ser um microscópio de varredura convencional de filamento de tungstênio que operou em uma tensão ajustada de 10 KV a 15 KV. A resolução nominal é de 8 nm. O microscópio é equipado com detector de elétrons retroespalhados (BSD) e detector de raios-X característicos (EDS). A composição química da amostra de casca de ovo, pelas diferentes temperaturas de calcinação, foi realizada em paralelo pelo EDS. O teste de morfologia do adsorvente foi realizado para COC600 e COC800 antes e depois de passarem pelo processo de adsorção do fósforo.

A área superficial específica das partículas da casca do ovo foi medida pelo método de sorção de nitrogênio (Método BET). As análises foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. O equipamento utilizado foi o Micrometrics Tristar® II 3020, o qual permite a determinação, para sólidos na forma de pó seco, da área específica, da distribuição do tamanho e do volume de poros, e a obtenção das isotermas de adsorção – dessorção. Isto foi feito através de uma análise por adsorção física de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido ($-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.3. AMOSTRAS UTILIZADAS

4.3.1. Soluções sintéticas

Os ensaios preliminares foram realizados com soluções formadas por água destilada e deionizada acrescida de fosfato monopotássico (KH_2PO_4) de modo a constituir concentrações de fósforo iguais a $15\text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$. Para isto, foram produzidas soluções estoques de concentração de $50\text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$, onde se adicionou 0,2195 g de KH_2PO_4 em um balão volumétrico de 1000 mL, completado com água deionizada. Desta solução estoque se retirou 300 mL para outro balão de 1000 mL a fim de se fazer a diluição até a concentração desejada.

4.3.2. Águas residuárias domésticas

Além das amostras sintéticas, amostras de águas residuárias domésticas foram coletadas para ensaios de adsorção e cinética na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) São João/Navegantes (Figura 6). Essa ETE está situada no Bairro Navegantes na Avenida A. J. Renner, 495, proximidades da Rua Dona Teodora, em uma área de aproximadamente 7,5 ha (PMPA, 2015). Projetada para tratar os esgotos sanitários de todo o sistema de esgotamento sanitário Navegantes, a mesma se encontra localizada na área do Subsistema Bacia Humaitá.

Essa ETE conta com dois módulos em operação. O processo de tratamento utilizado é o de lodos ativados com aeração prolongada, sem decantação primária. É constituída por tanques com aeração por ar difuso, recirculação de lodo, decantadores secundários, adensamento do lodo equalizado através de centrífugas, tratamento por digestão anaeróbia e desidratação através de centrífugas (PMPA, 2015). A vazão nominal dessa ETE é de 444 L.s^{-1} , operado em dois módulos de 222 L.s^{-1} cada.

Figura 6 - ETE São João-Navegantes: Lodos Ativados



Fonte: PMPA

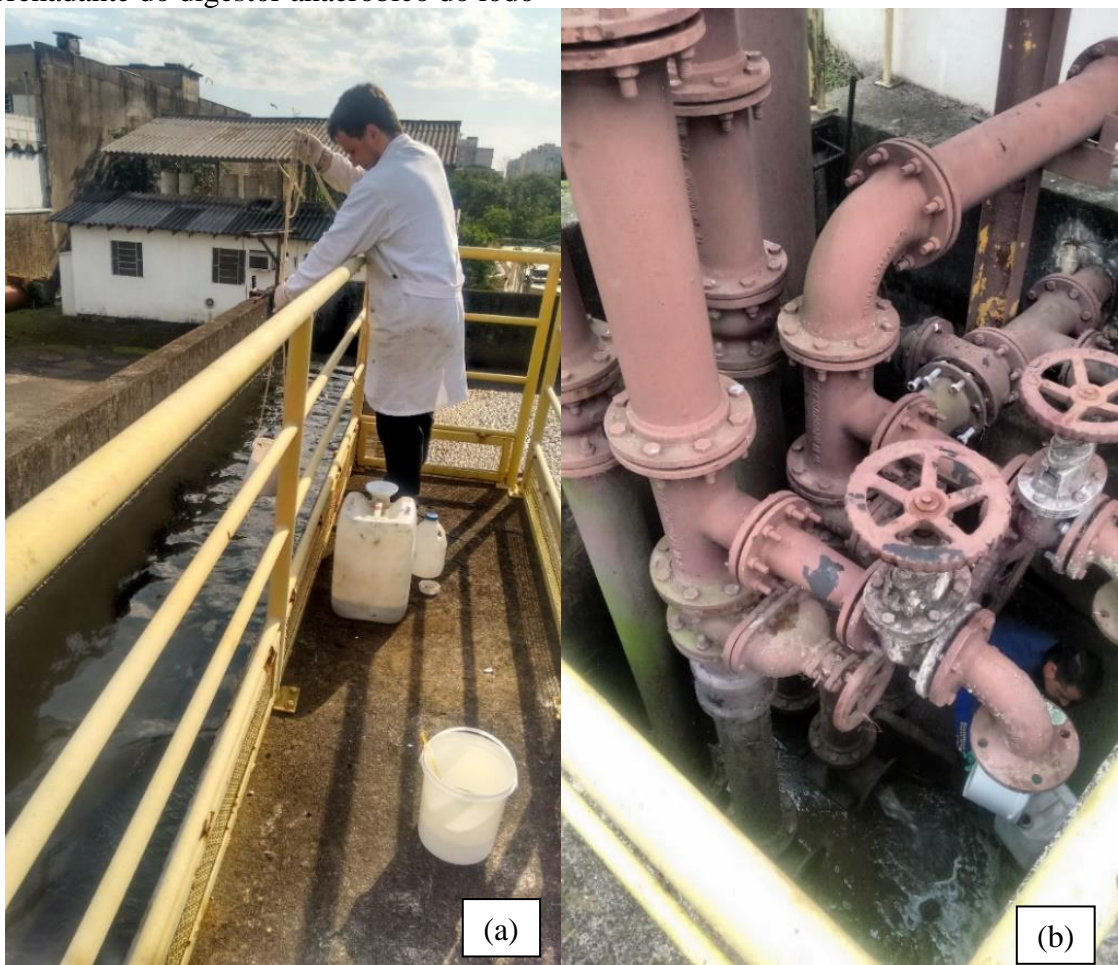
Foram escolhidos dois pontos de coleta para as amostras - esgoto sanitário bruto, logo após o tratamento preliminar denominado no estudo de efluente preliminar, e sobrenadante dos digestores anaeróbicos.

As amostras foram coletadas em triplicata (Figura 7) e evitou-se coletas em períodos posteriores a chuvas que poderiam subestimar as características dos efluentes devido a contribuições pluviais que chegam à estação.

A escolha dos pontos de coleta se deveu pela procura de um possível local de aplicação do adsorvente em uma ETE. Nos efluentes brutos se encontram as maiores concentrações de sólidos suspensos da estação, com exceção do tanque de lodos ativados, assim busca-se observar a interferência desta matéria no processo de adsorção.

Já no sobrenadante do digestor anaeróbico do tratamento do lodo se encontram as maiores concentrações de fósforo possíveis em uma ETE (Panagiotou *et al.*, 2018). O sobrenadante do digestor retorna ao início da planta de tratamento da estação. Uma possível remoção e recuperação do fósforo neste ponto podem ajudar na redução da carga deste nutriente no tratamento da fase líquida.

Figura 7 - Coleta das amostras (a) Efluente bruto, após o gradeamento e o desarenador (b) Sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo



Fonte: o autor

4.4. ENSAIOS EM BATELADA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO (P)

4.4.1. Ensaio preliminares

4.4.1.1. Dosagem de adsorvente

Para o estudo da dosagem eficiente de adsorvente, transferiu-se 100mL das soluções sintéticas de fósforo a Erlenmeyers de 250 ml de modo que a concentração final de fósforo fosse igual a 15 mg P.L⁻¹. Aos Erlenmeyers foram adicionados resíduos de casca de ovos calcinadas a 600°C (COC600) com concentrações de 1 g.L⁻¹, 5 g.L⁻¹, 10 g.L⁻¹, 20 g.L⁻¹, 25 g.L⁻¹, 30 g.L⁻¹, 40 g.L⁻¹ e 50 g.L⁻¹. Para os resíduos de cascas de ovos calcinadas a 800 °C (COC800), as concentrações adicionadas foram 0,1 g.L⁻¹, 0,2 g.L⁻¹, 0,25 g.L⁻¹, 0,3 g.L⁻¹, 0,4 g.L⁻¹, 0,5 g.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 2 g.L⁻¹. Estas concentrações foram definidas a partir de testes preliminares.

Os frascos foram colocados em mesa agitadora Banho Dubnoff TE-053, Tecnal (Figura 8) operando a 150 rpm e temperatura de 20 °C. Após 30 minutos de agitação, alíquotas foram tomadas dos frascos e filtradas em filtro de 0,45 µm. O fósforo foi medido neste filtrado.

Figura 8 - Equipamento utilizado (Banho Dubnoff TE-053) para agitação das amostras do estudo



Fonte: o autor

A quantidade de íons fosfato adsorvidos na superfície adsorvente foi calculada pela Equação 01:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (01)$$

Onde q_e é a massa de fósforo adsorvida no adsorvente (mg.g^{-1}); C_o e C_e são as concentrações de fósforo inicial e equilíbrio, respectivamente (mg.L^{-1}); V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente adicionado a solução (g).

A eficiência de remoção de fósforo foi calculada pela Equação 2:

$$Eficiência(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (02)$$

4.4.1.2. Isoterma de adsorção

Para os mesmos ensaios também se determinou as isotermas de adsorção, onde a quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (em mg.g^{-1}) foi calculada usando a equação de balanço de massa (Equação 1). Os modelos de Langmuir (Equação 03) e Freundlich (Equação 04) em suas formas não lineares foram utilizadas para descrever o comportamento de adsorção de fósforo (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

$$q_e = q_{max} * \frac{b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (03)$$

$$q_e = k_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (04)$$

Onde q_e é a quantidade de fósforo adsorvida por grama de casca de ovo (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de fósforo em solução em equilíbrio (mg.L^{-1}), q_{max} (mg.g^{-1}) é a máxima capacidade de adsorção no adsorvente; b (L.mg^{-1}) é a constante de Langmuir; k_f é o parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich [$(\text{mg adsorvato.g}^{-1} \text{ adsorvente}).(\text{L.mg}^{-1} \text{ de adsorvato})^{1/n}$] e n é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (mg.g^{-1}) e intensidade de adsorção (L.mg^{-1}).

Para facilitar o ajuste aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, as equações anteriores foram transformadas nas expressões de forma linear, tanto para a isoterma de Langmuir (Equação 05), quanto à de Freundlich (Equação 06):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (05)$$

$$\ln q_e = \ln k_f * \frac{1}{n} \ln C_e \quad (06)$$

As constantes $q_{m\acute{a}x}$ e b foram estimadas a partir do gráfico linear $\frac{C_e}{q_e}$ x C_e . Já as constantes k_f e $\frac{1}{n}$ se estimaram a partir do gráfico $\ln q_e$ x $\ln C_e$.

A avaliação dos dados obtidos nos modelos de equilíbrio foi feita por análise do coeficiente de determinação da reta (R^2). Valores próximos a 1 indicam melhores ajustes entre as variáveis.

4.4.1.3. Cinética

Foram realizados ensaios de cinética usando concentrações de casca de ovo que apresentaram as maiores remoções de fósforo. Nestes testes, os frascos foram colocados em mesa agitadora operando nas mesmas condições descritas anteriormente. Foram tomadas alíquotas após os tempos de contato de 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de agitação. As alíquotas foram filtradas em filtro de 0,45 μ m para análise do fósforo remanescente.

O processamento de dados da cinética de adsorção foi realizado para entender a dinâmica de adsorção de fósforo na casca do ovo calcinada e o mecanismo de adsorção. Para isso, são sugeridos diversos modelos cinéticos, no entanto para este estudo foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (KÖSE; KIVANÇ, 2011; PANAGIOTOU *et al.*, 2018).

O modelo de pseudo-primeira ordem é expresso pela equação de Lagergreen (Equação 07):

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (07)$$

Onde q_e e q_t são as quantidades de fósforo adsorvido (mg.g^{-1}) no tempo de equilíbrio e em qualquer momento t (min), respectivamente, e k_1 é a constante de taxa de adsorção (min^{-1}). As constantes k_1 e q_e foram calculadas a partir do gráfico não linear de q_t x t .

Uma equação de pseudo-segunda ordem baseada no equilíbrio de adsorção e capacidade de armazenamento pode ser expressa na forma da Equação 08 (KÖSE; KIVANÇ, 2011):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (08)$$

Onde k_2 é a constante de taxa de ordem pseudo-segunda ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$).

A capacidade de adsorção de equilíbrio e as constantes de segunda ordem k_2 foram determinadas a partir do gráfico não linear de $\frac{t}{q_t}$ x t .

As correlações dos dados medidos através dos modelos de cinética foram realizadas de modo similar as dos modelos de equilíbrio, através do coeficiente de correlação da reta (R^2).

O efeito da presença de íons e compostos, tais como nitrato (NO_3^-), amônia (NH_4^+) e acetato (CH_3COOH) na remoção do fosfato por adsorção foi estudado e relatado em outros estudos (KÖSE; KIVANÇ, 2011; PANAGIOTOU *et al.*, 2018). Estes autores não encontraram influência significativa destes compostos na adsorção do fósforo, desta forma este estudo não realizou esta avaliação.

Os adsorventes separados do meio líquido pelo filtro ($0,45 \mu\text{m}$) foram secos a 70°C em estufas, durante 24 horas. Os pós residuais foram subsequentemente analisados com testes de morfologia, conforme descrito na Seção 4.5.

Para todas as amostras, foram feitas três coletas em diferentes datas com duas repetições de análise por campanha. Usou-se os valores médios e desvios padrões como resultados.

Para os resultados das isotermas e cinéticas foram analisados o erro médio quadrado normalizado (EQMN), onde se estimou os desvios padrões gerais entre os valores modelados e medidos. O mesmo é definido pelas Equações 09, 10 e 11 (Radioactivity Environmental Monitoring, 2019):

$$EQMN = \frac{1}{N} \sum_x \frac{(M_x - E_x)^2}{\bar{M}\bar{E}} \quad (09)$$

$$\bar{M} = \frac{1}{N} \sum_x M_x \quad (10)$$

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_x E_x \quad (11)$$

Onde M_x e E_x são os valores modelados e experimentais no momento x .

No EQMN os desvios (valores absolutos) são somados em vez das diferenças. Por esse motivo, mostram-se as diferenças mais marcantes entre os modelos. Se um modelo tiver um EQMN muito baixo, ele terá bom desempenho. Além disso, deve-se salientar que as diferenças nos picos têm um peso maior no EQMN do que as diferenças em outros valores.

4.4.2. Ensaios com esgoto sanitário e sobrenadante de digestor anaeróbio

Para os ensaios com os efluentes da ETE aplicou-se a mesma metodologia apresentada na seção 4.3.1. Diferentemente das amostras sintéticas, as amostras de efluente passaram por digestão até a conversão em ortofosfato para a medição do fósforo total por método colorimétrico.

Para todas as amostras foram realizados ensaios em duplicatas que, somadas às três coletas, totalizaram seis ensaios.

Os resultados das isotermas permitem avaliar a cinética e equilíbrio da adsorção do fósforo no adsorvente e a estimativa de parâmetros para um projeto de uma planta piloto.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A concentração de fósforo nas amostras foi determinada através do Método de Cloreto Estanoso (4500 – P D) (APHA, 2005). No método, o fosfato reage com o molibdato de amônio, em meio fortemente ácido, para formar o complexo fosfomolibdato de amônio, que é reduzido a azul de molibdênio pelo cloreto estanoso. A intensidade da cor é proporcional à concentração de íons fósforo presente nas amostras (Figura 9). A concentração do analito na amostra é determinada através de uma curva analítica – absorvância x concentração – construída com

soluções padrão de fósforo. A absorvância foi medida ao comprimento de onda 690 nm utilizando espectrofotometria (UV-1600 Espectrophometer, Pró-Análise). Para as análises com o efluente sintético não foi feita a digestão das amostras para o fósforo total, pois o fósforo presente já está na forma de fosfato (PO_4^{3-}). As amostras coletadas na ETE Navegantes foram digeridas pelo método do Persulfato (4500-P.B.3) (APHA, 2005) de modo a haver a conversão de fósforo orgânico em ortofosfato previamente a medição do fósforo total.

Figura 9 - Determinação concentração do fósforo - Método de Cloreto Estanoso (4500-P D)



Fonte: o autor

As amostras coletadas na ETE Navegantes foram caracterizadas para os parâmetros DQO, DBO, temperatura, pH, nitrogênio Kjeldahl, condutividade, sólidos suspensos, alcalinidade e turbidez, além de fósforo total que foi o objetivo principal do estudo.

A análise de demanda química de oxigênio (DQO) foi feita pelo Método Titulométrico com refluxo fechado (Método 5220 C) (APHA, 2005). Nele, a matéria orgânica presente na amostra é digerida por duas horas em meio ácido, utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) e dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). A seguir, a quantificação é realizada por titulação com Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi medida pelo Método de Oxitop (Método 5210 D) (APHA, 2005). Nele um volume da amostra contendo microrganismos e nutrientes é

colocada em uma garrafa âmbar em estufa com temperatura controlada (20°C). Através de pequena agitação, o O₂ presente na câmara de ar se dissolve no líquido. Os microrganismos respiram este oxigênio dissolvido na amostra durante o processo de degradação da matéria orgânica, exalando CO₂, que é absorvido por grânulos de NaOH contidos em um pequeno reservatório de borracha do frasco, produzindo uma diferença de pressão na garrafa. Esta diferença de pressão é medida pelo sensor Oxitop, que converte os valores em concentrações de oxigênio dissolvido, em mg O₂.L⁻¹.

Para a determinação do nitrogênio orgânico e amoniacal, foi utilizado o Método de Kjeldahl (Método 4500 – N_{org}B) (APHA, 2005). Nele é realizada a digestão química dos compostos nitrogenados, que são convertidos em amônia. Na digestão são empregados mercúrio metálico, sulfato de sódio e sulfato de cobre, seguindo-se a elevação de pH com hidróxido de sódio e destilação da amônia gasosa. Após condensação, a amônia destilada é recolhida em solução de ácido bórico colocada em erlenmeyer conectado ao conjunto de destilação. A solução apresenta coloração violeta e vai se tornando esverdeada à medida que a amônia vai sendo introduzida. Um teste em branco foi conduzido, destilando-se, segundo o mesmo procedimento, a água destilada. A amônia destilada da amostra é finalmente quantificada através de titulação com ácido sulfúrico, fazendo a solução de ácido bórico com a amônia recolhida voltar a sua cor original. A solução utilizada no teste em branco é usada como referência para a identificação do ponto final da titulação. Em resumo, procedendo-se somente à destilação da amônia e sua titulação, mede-se apenas o nitrogênio amoniacal presente na amostra. Com a digestão mede-se o nitrogênio orgânico mais o nitrogênio amoniacal.

Para o teste de alcalinidade, utilizou-se o Método 2320 B (APHA, 2005) onde se colocou 100 ml das amostras em um Béquer e, com o auxílio de agitador magnético, se titulou com H₂SO₄ 0,02 N até o pH da amostra estar em 4,5. Anotou-se o volume de ácido gasto e o fator de correção através da padronização do ácido com carbonato de sódio 0,05 N. O cálculo determina a alcalinidade em mg CaCO₃.L⁻¹.

Para a determinação dos sólidos suspensos utilizou-se o Método 2540 D (APHA, 2005) onde usa-se um filtro de membrana de fibra de vidro com poros de 1,2 µm. O filtro é umedecido com água destilada no conjunto de filtração a vácuo, secado durante 45 minutos a 100 °C, disposto em dessecador com sílica-gel, pesado em balança analítica (P₀) e retornado para o dessecador até o instante da análise. Dando prosseguimento à análise, as amostras foram filtradas, utilizando-se 100 mL ou volumes menores para os efluentes mais concentrados. O

filtro contendo o resíduo em suspensão é levado para uma estufa durante uma hora a 103-105°C. A seguir, o filtro com o resíduo seco é armazenado em dessecador até a pesagem em balança analítica (P_1). O valor de sólidos em suspensão totais é calculado pela Equação 12.

$$SS = \frac{P_1 - P_0}{V} \quad (12)$$

Onde V é o volume de amostra.

Temperatura, pH, condutividade e turbidez foram analisadas através de termômetro, pHmetro (pHmetro Denver Instruments UB - 10), condutivímetro (Sonda multiparâmetro Hach™ HQ40d) e turbidímetro (DM-TU Digimed), respectivamente.

As análises realizadas no estudo são sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Análises realizadas, metodologia e equipamentos utilizados na caracterização dos efluentes

Análise	Método (APHA, 2005)	Equipamento Utilizado
Temperatura	Método 2550 B	Termômetro
pH	Método 4500 – H ⁺ A	pHmetro Denver Instruments UB - 10
Condutividade	Método 2510 B	Sonda multiparâmetro Hach™ HQ40d
Turbidez	Método Nefelométrico (2130 B)	DM-TU Digimed
DQO	Método Titulométrico com refluxo fechado (5220 C)	Digestor para DQO Velp™ modelo DK6
DBO _{5,20}	Método de Oxitop (5210 D)	WTW™ modelo IS12
NTK	Método de Kjeldahl (4500 – N _{org} B)	Digestor Solab™ modelo SL145/6/ Destilador Foss™ modelo Kjeltech 2100
Fósforo	Método Cloreto Estanoso (4500 – P D)	UV-1600 Spectrophometer, Pró-Análise

Alcalinidade	Método 2320 B	pHmetro Denver Instruments UB - 10
SST	Método 2540 D	-

Fonte: o autor

4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística do estudo foi realizada com auxílio do Núcleo de Assessoria em Estatística (NAE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Teve como objetivo comparar a adsorção das diferentes quantidades de casca de ovo utilizadas, em ambas temperaturas, e concluir com quais combinações dos níveis dos fatores se obteve maior remoção de fósforo do esgoto.

Na primeira etapa se avaliou qual tipo de adsorvente (COC600 e COC800) foi mais efetivo na remoção do fósforo. Para isso levou-se em consideração a medida q_e (massa de fósforo adsorvida por massa de casca de ovo utilizada) para ponderar o fato de as temperaturas terem sido avaliadas utilizando diferentes concentrações de $g.L^{-1}$ de casca de ovo. Para isso foi utilizado o Teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, que é um teste de hipótese não-paramétrico para comparar amostras independentes. Wilcoxon-Mann-Whitney testa as seguintes hipóteses (BROWN, 2014):

H_0 : Funções de distribuições iguais para as duas populações: $F(t) = G(t)$ para todo t

H_1 : Uma amostra tende a ser maior ou menor que a outra: $G(t) = F(t - \Delta)$ para todo t

Para avaliar a quantidade de casca de ovo que otimiza a remoção de fósforo foi realizada análise de variância (ANOVA), a qual verifica a existência de diferenças significativas entre as médias e se o fator de interesse influencia outra variável dependente. As hipóteses a serem testadas são (KIM, 2014):

H_0 : Não há diferença entre as médias dos grupos.

H_1 : Existe diferença entre as médias e os grupos.

Os pressupostos exigidos numa ANOVA são: população normalmente distribuída, coletada independentemente, com variâncias homogêneas (KIM, 2014).

Para avaliar a quantidade de casca de ovo que otimiza a remoção de fósforo em cada efluente, foram medidas:

- ANOVA (Análise de Variância) para verificar se houve diferenças significativas no percentual de remoção de fósforo para a amostra lodo, conforme for sendo adicionada maior quantidade de casca de ovo.
- ANOVA two-way (Análise de Variância com dois fatores) para verificar se os efluentes sintético e preliminar apresentam diferenças significativas no percentual de remoção de fósforo, conforme a quantidade de casca de ovo vai sendo adicionada.

Na análise dos dados foram utilizadas diferentes técnicas de análise estatística. Quando utilizados os testes de hipóteses, se adotou o critério de nível de significância de 5%, ou seja, $\alpha=0,05$. Portanto, quando o valor de “p” foi menor que 0,05, a decisão foi de rejeição da hipótese nula.

Para avaliar a relação entre as variáveis pH e percentual de remoção de fósforo foi utilizada a análise de correlação. O coeficiente de correlação adotado foi o chamado “coeficiente de Spearman”, que é a medida de correlação não-paramétrica. Tal coeficiente foi usado porque as variáveis avaliadas violam as suposições para que fosse usada a correlação paramétrica de Pearson.

Todos os testes e análises deste trabalho foram realizados utilizando o software R na plataforma RStudio versão 3.6.1. Para os testes de comparações de temperaturas foi utilizada a função *wilcox.test*. Para realizar a Análise de Variância foi utilizada a função *aov* e para o teste de comparações múltiplas foi utilizado a função TukeyHSD. Para o ajuste do modelo de regressão linear simples foi utilizada a função *lm* e para checar os pressupostos exigidos foram utilizadas as funções *ks.test* e *bptest*. Por fim, para avaliar a correlação entre o pH e o percentual de remoção de fósforo nos efluentes, foi utilizada a função *cor*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 10 mostra as amostras de cascas de ovos *in natura* e os dois adsorventes propostos no estudo, já preparados e calcinados em diferentes temperaturas e durações na mufla (quatro horas a 600 °C e duas horas a 800 °C), após ser lavada com água deionizada e seca a 100 °C. Visualmente, ficou evidente que como aumento de temperatura de calcinação o adsorvente resultante exibiu características diferentes, como o refinamento das partículas, além da coloração das amostras.

Figura 10 - Da esquerda para a direita: Casca de ovo *in natura*, COC600 e COC800



Fonte: o autor

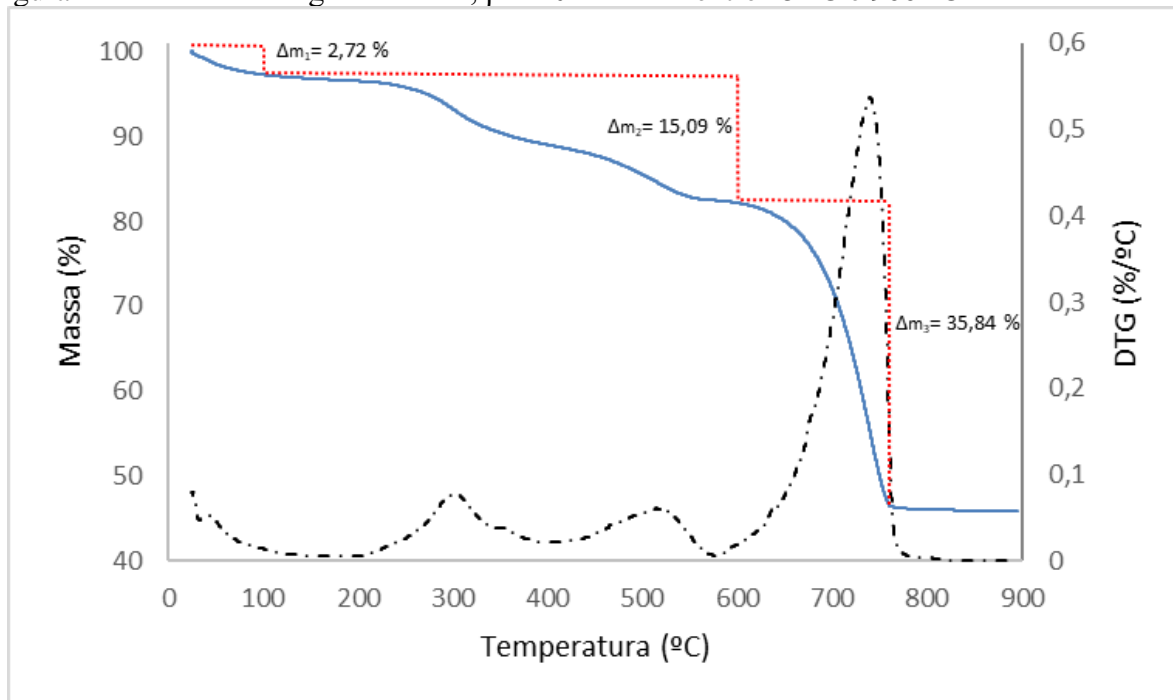
Buscando entender melhor as características deste material, e como o mesmo poderia interagir no processo de adsorção, foram realizadas análises neste material.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO

5.1.1. Análise termogravimétrica

A curva de TG/DTG da reação de decomposição térmica da casca de ovo é representada na Figura 11. Para a análise foi tomado o cuidado de usar apenas cascas brancas, a fim de se buscar uma padronização do material utilizado.

Figura 11 - Curva Termogravimétrica, $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: O autor

Os dados mostram que a decomposição térmica da casca de ovo de galinha pode ser dividida em três eventos de perda de massa.

O primeiro evento ($\Delta m_1 = 2,72 \%$) ocorrida entre 25 e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuído à perda de umidade da casca de ovo. O evento Δm_2 ocorreu entre as temperaturas 100 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, intervalo característico da decomposição de material orgânico, evidenciando que a película orgânica representou cerca de $15,09 \%$ da massa da casca.

No terceiro evento (Δm_3) apresentado nas curvas TG/DTG ocorreu a maior redução da massa de casca de ovo em um curto intervalo de temperatura (600 a $765 \text{ }^\circ\text{C}$). É relatado na literatura que temperaturas mais altas de calcinação do CaCO_3 promovem a liberação de CO_2 e formação de CaO (PANAGIOTOU *et al.*, 2018; RODRIGUES, ÁVILA, 2017). Considerando que a perda de massa decorrente ao terceiro evento presente nas curvas TG/DTG é atribuído à eliminação de CO_2 , há uma diminuição de $35,84 \%$ da massa da casca de ovo.

A partir desta temperatura ($765 \text{ }^\circ\text{C}$) a massa teve uma redução muito baixa, totalizando, ao chegar aos $900 \text{ }^\circ\text{C}$, em uma perda de massa de $54,05 \%$, ou seja, a calcinação da casca de ovo a altas temperaturas, provocou a redução de mais da metade da massa inicial do material.

Rodrigues e Ávila (2017, p. 6) mostraram resultados similares onde no primeiro evento houve uma redução de 1,02 % ($\Delta m_1=1,02\%$), o segundo evento teve uma eliminação de 7,68% da massa, já o terceiro evento reduziu a massa em 39,47%.

As temperaturas de calcinação do presente estudo estão em eventos diferentes da análise termogravimétrica, entendendo que o COC600 apenas eliminou a matéria orgânica do adsorvente, não interferindo na composição química do adsorvente. Já a COC800 mostra que a composição química do adsorvente a esta temperatura sofre interferências, o que se explica a coloração diferente do adsorvente. Estas diferenças entre os materiais adsorventes podem ter influências significativas na adsorção do fósforo aos adsorventes.

Outra resultado que se pode observar através do ensaio é sobre a temperatura de calcinação, visto que a temperatura de 800 °C não apresentou diferenças significativas na massa de casca de ovo, assim temperaturas próximas a 765 °C atingidas após aproximadamente 75 minutos de calcinação podem ser utilizadas para uma eficiência energética e otimização na produção do adsorvente.

5.1.2. Análise BET

Köse e Kivanç (2011) mostram que a distribuição do tamanho dos poros das amostras de casca de ovo *in natura* e calcinadas exibem um pico em torno de 2 a 10 nm, ou seja, o adsorvente é classificado, para a estrutura dos poros, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), em mesoporos (2–50 nm).

A área superficial específica (ASE) das partículas da casca do ovos foi medida pelo método de sorção de nitrogênio (Método BET) na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

As medidas de sorção de gás apontaram que o aumento na temperatura de calcinação resultou em um aumento da ASE. As cascas de ovos *in natura* (COIN), COC600 e COC800 tinham ASE de 0,3011 m².g⁻¹, 0,6464 m².g⁻¹ e 2,8087 m².g⁻¹, respectivamente. Estes resultados, explicam, em parte, a maior eficiência de COC800 nos ensaios, visto que sua ASE aumentou em cerca de 4,3 vezes em relação a COC600 e 9,3 vezes em relação a COIN.

Panagiotou *et al.* (2018) em seu estudo relatam uma ASE para a COIN, COC600, COC800 e COC900 de 0,31 m².g⁻¹, 0,41 m².g⁻¹, 1,30 m².g⁻¹ e 1,57 m².g⁻¹, respectivamente. Nota-

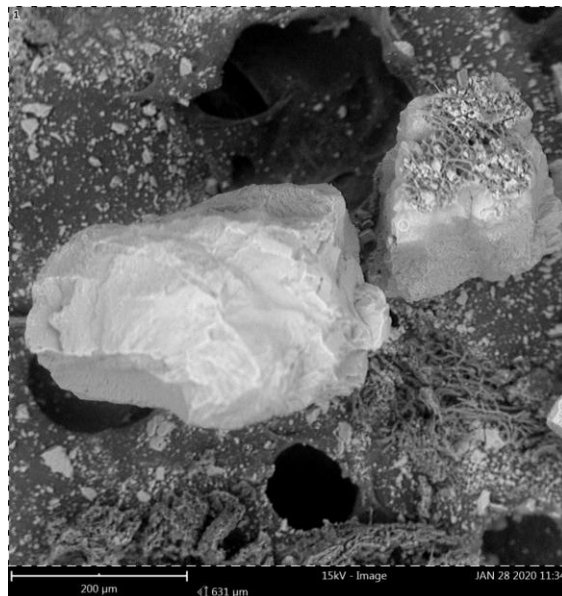
se que para a COIN os resultados apresentados foram similares nos dois estudos, contudo após a calcinação os valores foram inferiores aos resultados encontrados neste trabalho. Entende-se que a forma de calcinação possui uma grande importância na preparação do material. Cuidados como a quantidade de COIN colocada para calcinar devem ser tomadas para uma queima uniforme do material.

Os resultados podem ser relacionados em parte à redução do tamanho das partículas e também a uma transformação das características da superfície que poderia aumentar a capacidade de adsorção do material.

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química Elementar (EDS)

Na Figura 12 é apresentada uma imagem de MEV da casca de ovo de galinha bruta no aumento de 430x. É possível observar que a casca bruta apresenta uma estrutura porosa. Os poros existentes na casca de ovo são responsáveis pelas trocas gasosas entre os meios externo e interno.

Figura 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura em casca de ovo in natura com aumento de 430x

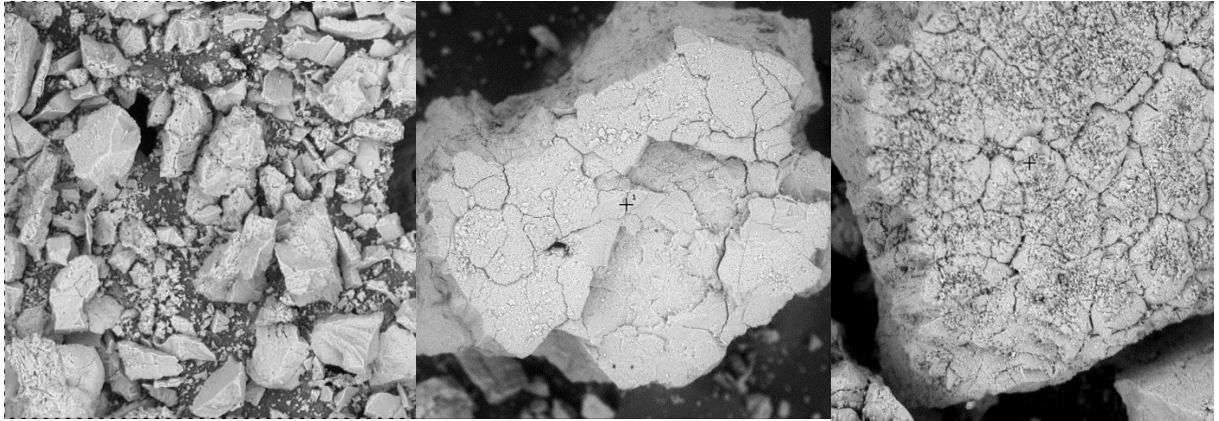


Fonte: LACOR

Buscando examinar a morfologia da superfície das amostras do presente trabalho, a COC600 e COC800 foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura. As Figura 13 e 14 apresentam, respectivamente, as imagens de MEV da COC600 e COC800 em diferentes

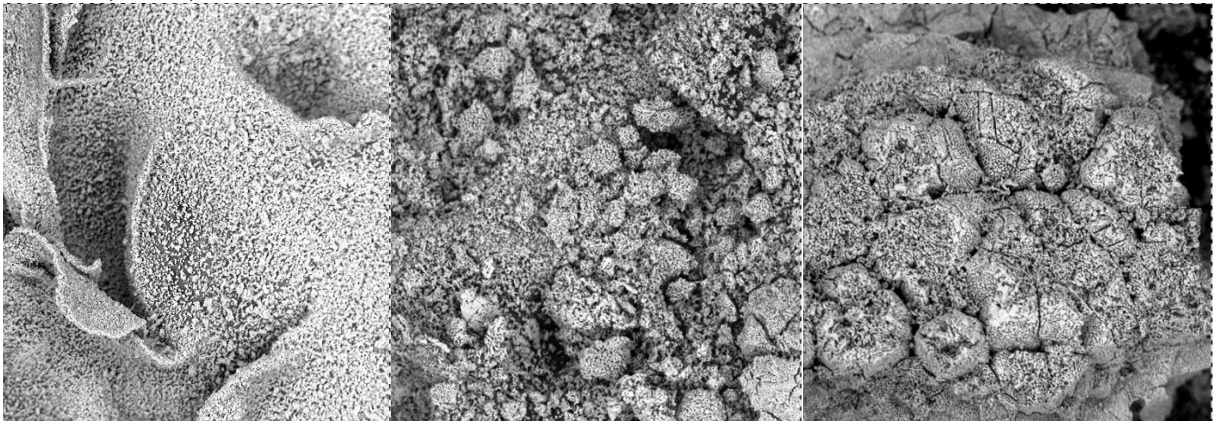
aumentos (500x, 1000x e 2000x). É possível observar que o material submetido ao processo de calcinação apresenta uma estrutura porosa superior a casca de ovo sem tratamento, no entanto, se compararmos a COC600 em relação a COC800, nota-se que com o aumento da temperatura, esta porosidade tem uma grande elevação, o que corrobora com a análise BET. Além disso, observa-se um maior refinamento das partículas, característica essa observada no momento do peneiramento, onde a maior parte do adsorvente possuía tamanho inferior a 0,170 mm.

Figura 13 – Imagens de MEV da amostra COC600 em diferentes aumentos: da esquerda para a direita, 500x, 1000x e 2000x



Fonte: LACOR

Figura 14 - Imagens de MEV da amostra COC800 em diferentes aumentos: da esquerda para a direita, 500x, 1000x e 2000x



Fonte: LACOR

Além das mudanças morfológicas que são induzidas pelo aumento da temperatura de calcinação também existem mudanças químicas que podem ser responsáveis pelo melhor desempenho do COC800. A Tabela 5 apresenta a composição elementar de COIN, COC600 e COC800 quantificados por meio de detector de raios-X característicos.

Tabela 5 - Composição elementar da COIN, COC600 e COC800 quantificados por meio de detector de raios-X característicos

Elemento	COIN Concentração Atômica (%)	COC600 Concentração Atômica (%)	COC800 Concentração Atômica (%)
Oxigênio (O)	46,69	50,96	46,12
Carbono (C)	47,00	28,53	24,01
Cálcio (Ca)	6,16	18,31	26,75
Outros elementos (Na, K, Mn, Fe, Cu e Sr)	0,15	2,20	3,12

Fonte: o autor

Fica evidente que com o aumento da temperatura de calcinação a concentração atômica de carbono diminui enquanto o de cálcio aumenta. O carbono muda gradualmente de 47 % na casca in natura, para 28,53 % na COC600 e termina em 24,01 % na COC800, enquanto a concentração de cálcio aumenta de 6,16 % para 18,31 %, terminando em 26,75 %. Este aumento da concentração do cálcio se associa a uma diminuição na relação C/O com os valores sendo 1, 0,56 e 0,52 para COIN, COC600 e COC800, respectivamente.

Panagiotou *et al.*, (2018) apresentam resultados diferentes, onde, com o aumento da temperatura de calcinação, o teor de carbono aumentou às custas relativas de cálcio. Houve assim um aumento na relação C/O com os valores sendo 0,42, 0,53 e 1,0 para COIN, COC600 e CO800.

É relatado na literatura que temperaturas mais altas de calcinação favorecem a formação de óxido de cálcio (CaO). Dados termogravimétricos apresentados por Rodrigues e Ávila, (2017) sugerem uma conversão de carbonato de cálcio em óxido de cálcio (CaO) de acordo com a Equação 13:



5.2.CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTES UTILIZADAS

A Tabela 6 apresenta as características físico-químicas das amostras dos 2 diferentes pontos dentro da estação de tratamento de esgoto. Para todas as amostras, foram feitas três coletas em diferentes datas nos meses de agosto e outubro de 2019 (efluente preliminar: 01/08/2019, 12/08/2019 e 29/08/2019; sobrenadante do digester anaeróbico do lodo:

12/08/2019, 29/08/2019 e 08/10/2019), com duas repetições de análise por campanha. Usou-se os valores médios e desvios padrões como resultados.

Tabela 6 - Caracterização dos efluentes (médias \pm desvios padrões) (n=3)

Variável	Unidade	Efluente Preliminar	Sobrenadante Anaeróbico
Temperatura	°C	22,6 \pm 0,5	21,4 \pm 0,4
pH	-	7,4 \pm 0,2	7,5 \pm 0,5
Condutividade	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	670,3 \pm 68	3670 \pm 608,9
Turbidez	NTU	282,8 \pm 287,9	113,5 \pm 11,9
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	614,5 \pm 303,2	313,0 \pm 54,4
DBO _{5,20}	mg O ₂ .L ⁻¹	305 \pm 99,5	150 \pm 52
DBO/DQO	-	0,6 \pm 0,2	0,5 \pm 0,1
NTK	mg N.L ⁻¹	56,3 \pm 26	430,1 \pm 101,1
Fósforo	mg P .L ⁻¹	7,3 \pm 2,9	136,0 \pm 6,2
Alcalinidade	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	239,5 \pm 27,5	1744,4 \pm 391,8
SST	mg.L ⁻¹	333 \pm 318	175,9 \pm 53,1

Fonte: o autor

Como esperado, observa-se que os efluentes apresentam características diferentes, e isto deve se refletir no processo de adsorção.

O pH da solução é um dos parâmetros mais influentes porque está associada à solubilidade de produtos. A reação de Ca-P é reversível, com equilíbrios complexos que são significativamente influenciados pelo valor de pH da solução. A concentração de PO₄⁻³ varia de acordo com o pH devido à desprotonação de HPO₄⁻², H₂PO₄⁻ e H₃PO₄, levando a uma alta concentração em um valor mais alto de pH (PENG et al., 2018).

No efluente preliminar as amostras coletadas apresentaram características particulares em cada coleta, no entanto, todas os constituintes estão dentro das concentrações tipicamente encontradas em efluentes domésticos não tratados, segundo Metcalf & Eddy (2014). Os SST tiveram as maiores diferenças de resultados ao longo das 3 coletas, refletindo-se no desvio padrão em relação à média.

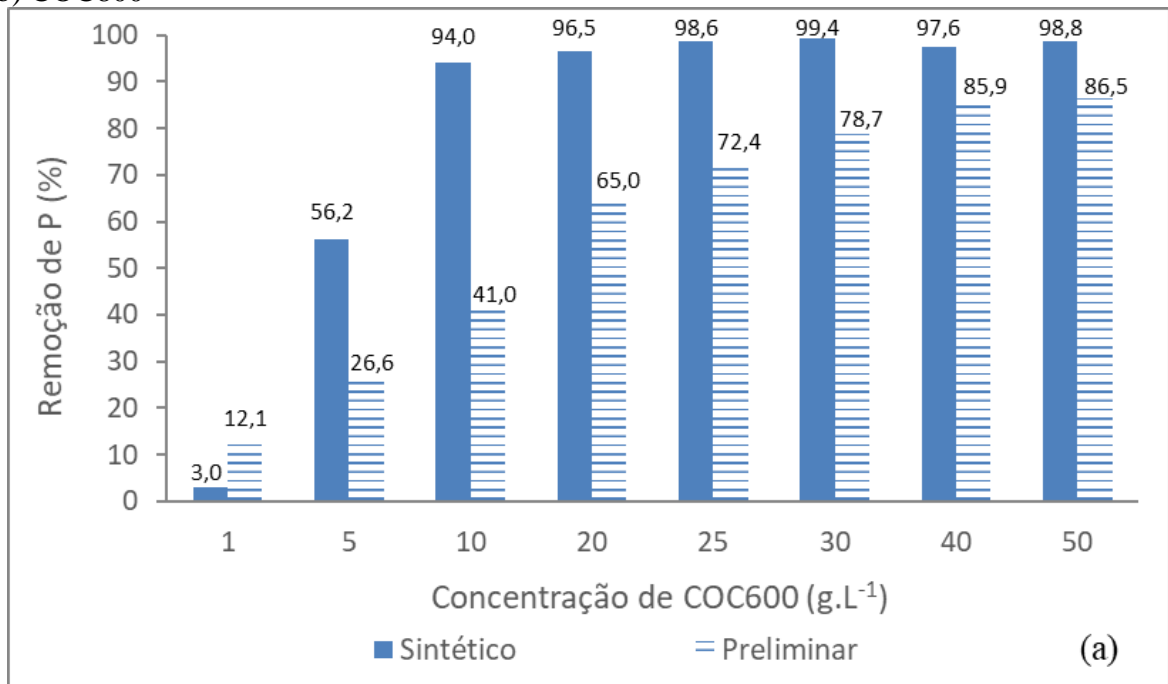
O sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo da estação mostrou características semelhantes ao longo das 3 campanhas de coleta. Contudo destaca-se a elevada concentração de alguns parâmetros como a condutividade, o NTK, o fósforo total e a alcalinidade, em relação ao efluente preliminar.

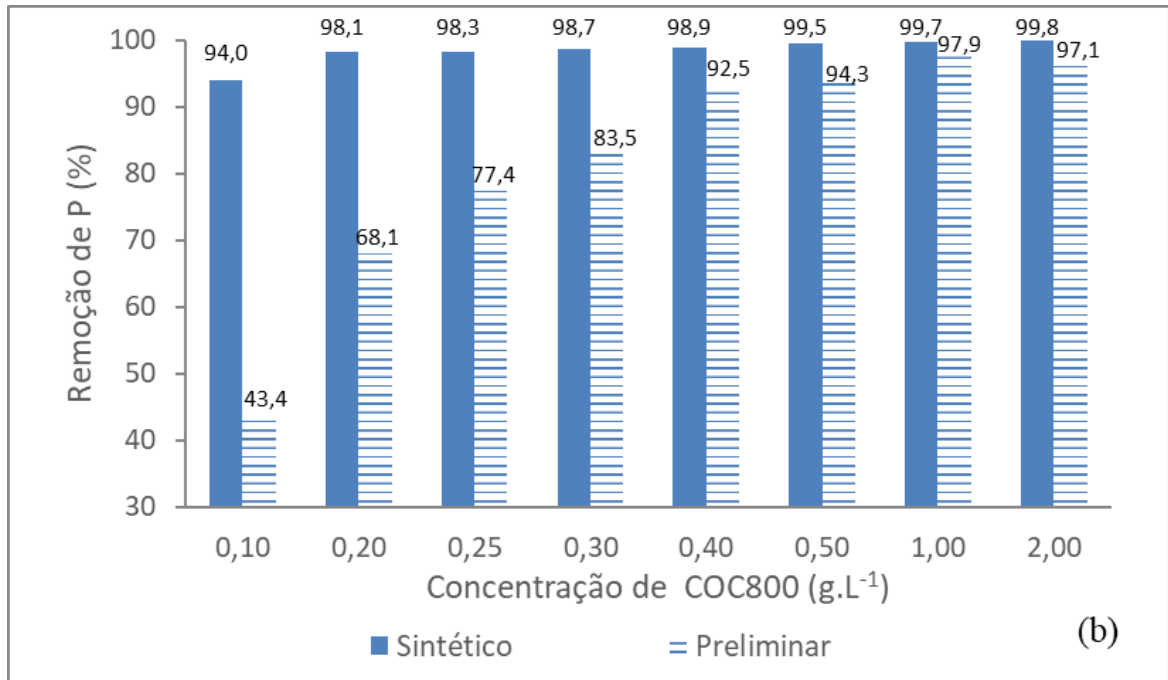
Houve um aumento substancial (18,5x) da concentração de fósforo no sobrenadante em relação ao efluente do tratamento preliminar. Cornel e Schaum (2009) mostraram que a concentração de P na faixa de 50 a 60 mg. L⁻¹ permite a recuperação economicamente viável deste nutriente.

5.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Na Figura 15 são apresentados os resultados dos ensaios com diferentes concentrações de casca de ovo aplicadas aos efluentes sintéticos e preliminar com (a) COC600 e (b) COC800. Os ensaios ocorreram em temperatura ambiente e sem controle de pH.

Figura 15 - Remoção de fósforo com diferentes concentrações de casca de ovo: (a) COC600 e (b) COC800





Fonte: o autor

Nos resultados verifica-se que para COC600 a eficiência de remoção do fósforo apresentou variações de acordo com o efluente utilizado. Para o efluente sintético, com uma concentração de fósforo padrão de 15 mg P.L^{-1} , a concentração de $1 \text{ g COC600.L}^{-1}$ proporcionou uma baixa remoção (3%). No entanto, a partir da concentração de $10 \text{ g COC600.L}^{-1}$, mais de 90 % de fósforo foi removido da solução. A partir desta concentração a remoção ocorreu de uma forma mais equilibrada, sendo que o aumento da concentração de adsorvente teve pouco impacto na remoção, não mais de 5 %.

Já para o efluente preliminar ($7,3 \pm 2,9 \text{ mg P.L}^{-1}$) a eficiência de remoção ocorreu de forma proporcional ao aumento da concentração do adsorvente, atingindo-se uma remoção máxima de 85% para concentrações do adsorvente entre 40 e 50 g.L^{-1} . O efluente preliminar apresenta composição mais complexa que a água destilada, e isto se refletiu na adsorção. A presença de sólidos suspensos ou da própria matéria orgânica, além de outros íons, dificultam o processo e o contato do fósforo com a superfície do adsorvente, diminuindo assim a eficiência do processo. Oliveira *et al.* (2015), acharam que a eficiência na capacidade de adsorção de fósforo não teve grande alteração pela presença de outros íons complexos nas águas residuais.

As concentrações de casca de ovo do adsorvente COC800 foram 10 a 25 vezes menores que as concentrações usadas com COC600. Observa-se que a concentração de COC800 de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ foi suficiente para remover mais de 90 % de fósforo no efluente sintético. O aumento da concentração de COC800 para 2 g.L^{-1} resultou em apenas 6% de redução de fósforo. A

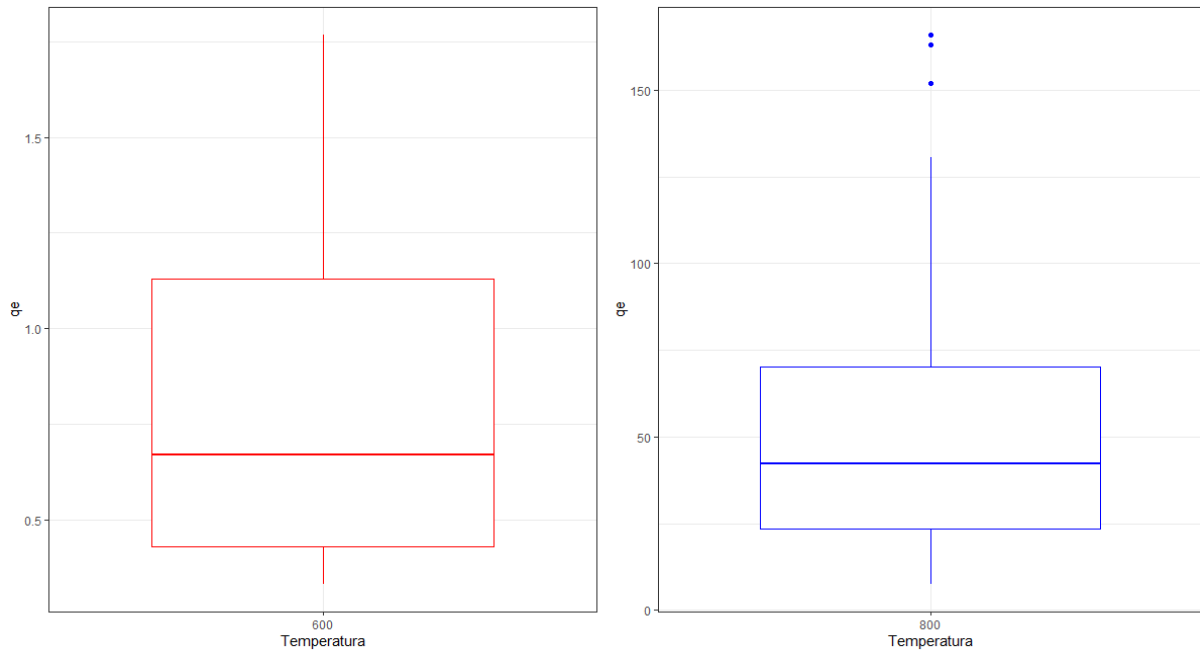
adsorção de fósforo do efluente preliminar apresentou um comportamento semelhante de remoção ao analisado para o COC600, sendo que maiores adsorções foram observadas com o aumento da concentração de adsorvente. Contudo, para apenas $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de COC800 se obteve 98 % de redução de fósforo. Com o COC600, foram necessários 40 g.L^{-1} para atingir o máximo de 86,5 %.

Destaca-se uma maior eficiência do COC800 para os dois tipos de efluentes, além de que as concentrações utilizadas foram menores daquelas utilizadas com COC600. Testes estatísticos foram realizados com o objetivo de comparar qual temperatura é mais vantajosa na remoção do fósforo.

No estudo, foi aplicado o Teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, um teste de hipótese não-paramétrico para comparar amostras independentes. Wilcoxon-Mann-Whitney testa a hipótese nula de igualdade das funções de distribuição correspondentes a duas populações. A hipótese alternativa consiste em considerar que uma amostra tende a ser diferente que a outra. Como resultado do teste, obtemos um valor de p muito baixo ($p < 2,2 \cdot 10^{-16}$). Assim, a um nível de significância de 95%, rejeitamos a hipótese nula de igualdade na eficiência de remoção de fósforo para as duas temperaturas ($p < 0,05$).

Representando graficamente qual das temperaturas é mais eficiente na remoção de fósforo, visto que quanto maior a medida de 'qe', menor a quantidade de casca de ovo necessária na adsorção, obtemos que a temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta melhores resultados para o objetivo deste estudo, como evidenciam os box-plots (Figura 16), em diferentes escalas.

Figura 16 - Eficiência na remoção de fósforo para as diferentes temperaturas de calcinação (600°C à esquerda, 800°C à direita), unidade $q_e = \text{mg P. g}^{-1} \text{COC}$



Fonte: NAE

A partir destes resultados e comprovada a melhor eficiência de COC800, as análises estatísticas realizadas focaram apenas neste adsorvente.

ANOVA two-way (Análise de Variância com dois fatores) foi usada para verificar se os efluentes sintético e preliminar apresentaram diferenças significativas no percentual de remoção de fósforo com relação a concentração de casca de ovo.

Considerando um nível de significância de 5%, no resultado da ANOVA, foi possível se observar que os efeitos principais dos efluentes analisados (sintético e preliminar) e de concentrações de cascas de ovos, assim como da interação “efluentes*concentração” foram significativos, ou seja, foram menores de 0,05 (Sintético x COC800: 0,00012; Preliminar x COC800: 2×10^{-16} ; Efluente x Concentração de COC800: 0,00026).

A comparação dos efluentes sintético e preliminar dentro de cada nível de concentração utilizados, pode ser analisada através da Tabela 7 a seguir, onde o valor de P ajustado representa o menor nível de significância familiar no qual uma comparação específica será declarada estatisticamente significativa como parte do teste de comparação múltipla.

Tabela 7 - Comparação entre efluente sintético e preliminar dentro de cada nível de concentração de COC800 (n=3, com repetições em duplicata)

Concentração de Casca de ovo (g/L)	Média ((Co – Ce) / Co) (%)		p-adj
	Sintético	Preliminar	
0,00	0,00%	0,00%	1,00000000
0,10	94,04%	46,61%	0,00001060
0,20	98,13%	71,75%	0,10594210
0,25	98,52%	80,61%	0,99999900
0,30	98,68%	86,18	0,97985570
0,40	98,85%	92,49%	0,99999580
0,50	99,46%	94,30%	0,99999980
1,00	99,70%	97,88%	1,00000000
2,00	99,82%	97,09%	1,00000000

Fonte: NAE

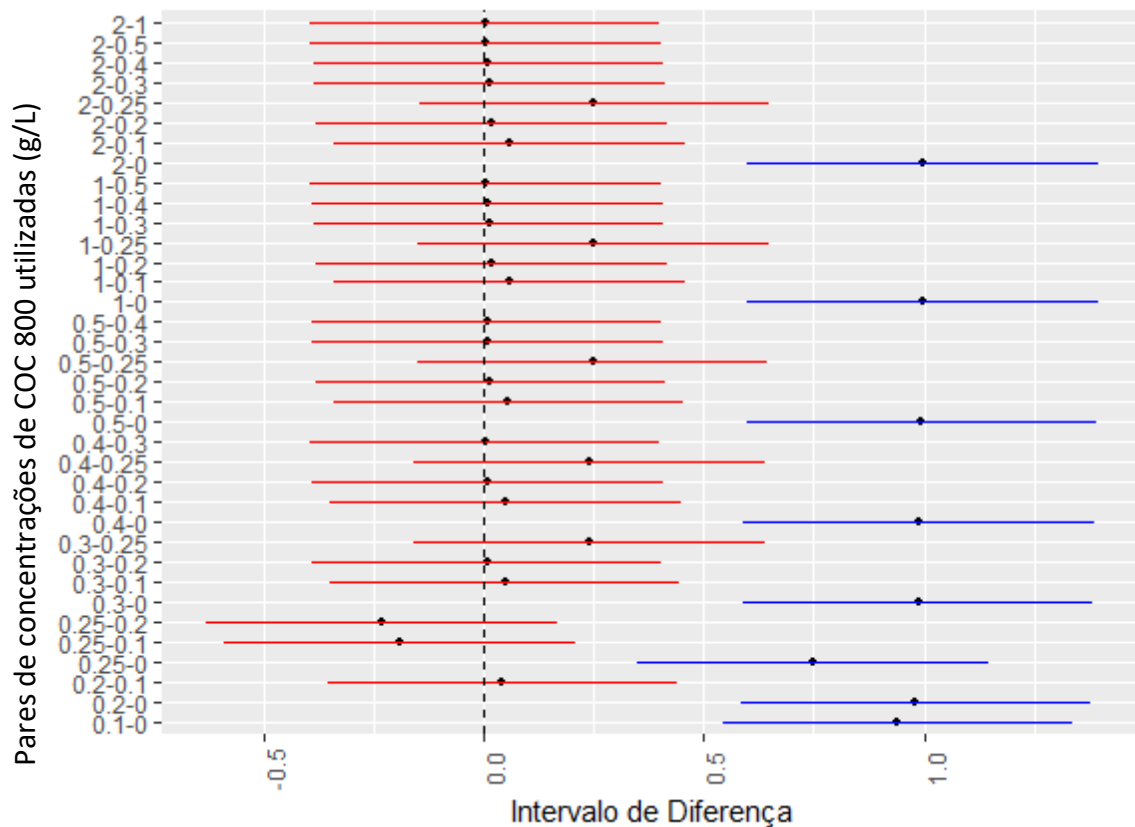
Observa-se que para o adsorvente COC800 utilizado em concentrações menores que 0,2 g. L⁻¹, a eficiência de remoção tem uma significante diferença (p-adj muito baixo), no entanto, esta diferença vai se reduzindo com o aumento da concentração. Entende-se que as características do efluente preliminar, como a maior quantidade de SST afetam o processo de adsorção para baixas concentrações, onde há uma menor área superficial no adsorvente. Contudo, para concentrações acima de 0,25 g.L⁻¹ esta diferença de eficiência se torna pouco significativa. No entanto, o efluente preliminar apresentou eficiência de remoção do fósforo inferior para todas as concentrações do adsorvente se comparado aos resultados do efluente sintético, além disso, a concentração de fósforo é menor do que o determinado para o efluente sintético (15 mg P.L⁻¹). Com isto, evidencia-se que os diversos interferentes presentes no efluente preliminar impactam a remoção de fósforo, necessitando concentrações maiores de COC800 para se obter uma remoção superior a 90%.

Com o intuito de avaliar a quantidade de casca de ovo que otimiza a remoção de fósforo por efluente coletado (preliminar e sobrenadante) foi realizada a análise de variância (ANOVA) que verifica a existência de diferenças significativas entre as médias e se o fator de interesse influencia outra variável dependente. Como o fator investigado (concentração de casca de ovo) tem mais que duas categorias, foi necessário fazer um teste de comparações múltiplas que avalia a diferença entre todos os pares possíveis de médias. O teste de comparações múltiplas adotado foi o teste de Tukey, que apresenta as diferenças de médias, níveis de confiança e valores de p ajustados para todos os pares possíveis de concentrações de casca de ovo. Os intervalos são baseados na estatística do intervalo Studentized, método da 'Honest Significant Difference' de

Tukey (KIM, 2014). A análise descrita foi utilizada para todos os tipos de efluentes utilizados no estudo.

O resultado para o efluente sintético é apresentado na Figura 17. Todas as concentrações de casca de ovo, testadas em pares, que apresentaram diferenças significativas entre si são apresentadas em azul e os pares de concentrações que não foram considerados diferentes significativamente, incluindo o valor zero no intervalo estimado, são apresentadas em vermelho.

Figura 17 - Intervalo de diferença para as variadas concentrações de COC800 aplicados no efluente sintético



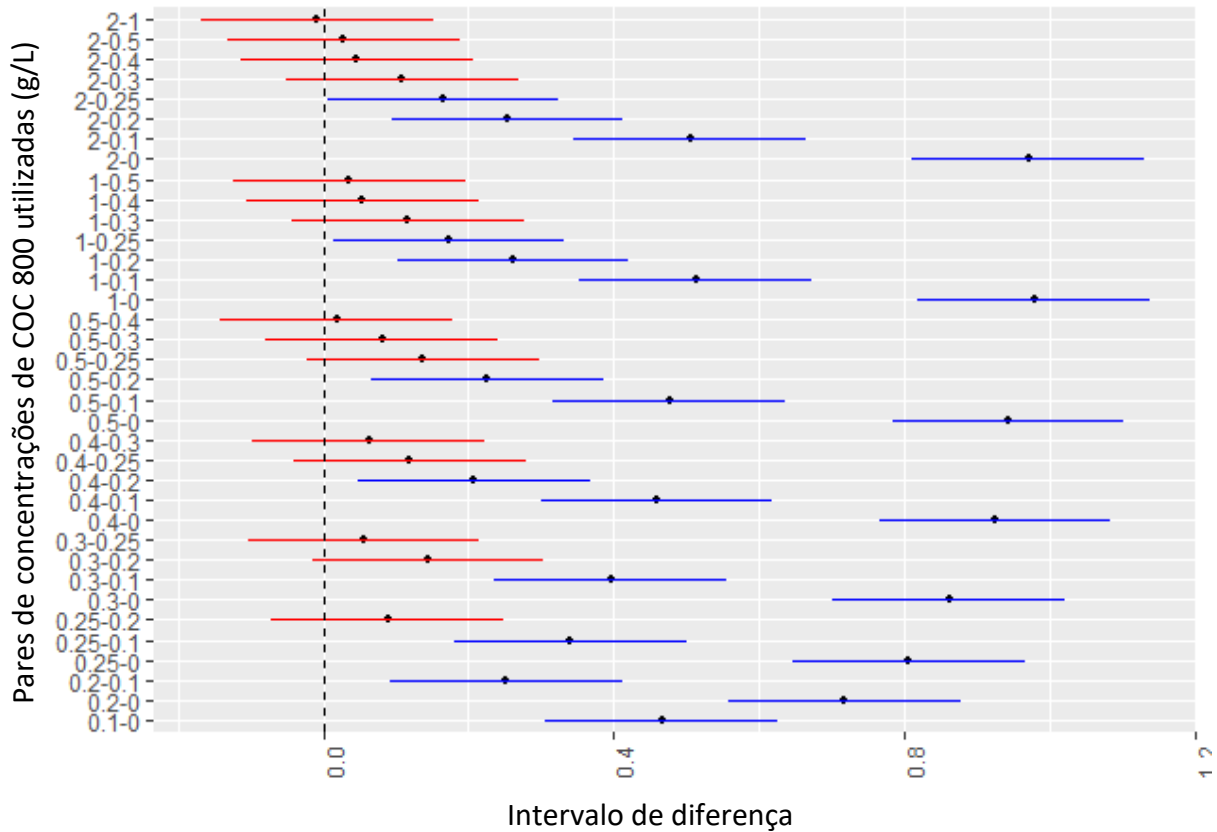
Fonte: NAE

Intervalo de diferença

Observa-se que com o adsorvente COC800, para o efluente sintético, não houve diferenças significativas para concentrações superiores a 0,1 g COC800. L⁻¹, ou seja, a comparação entre diferentes concentrações de COC800 utilizadas no intervalo estimado no estudo não são, estatisticamente, diferentes. Através da análise de variância fica evidenciado que concentração mínima de COC800 aplicada na remoção de fósforo do efluente sintético é suficiente no tratamento.

O resultado para o efluente preliminar é apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Intervalo de diferença para as variadas concentrações de COC800 aplicados no efluente preliminar



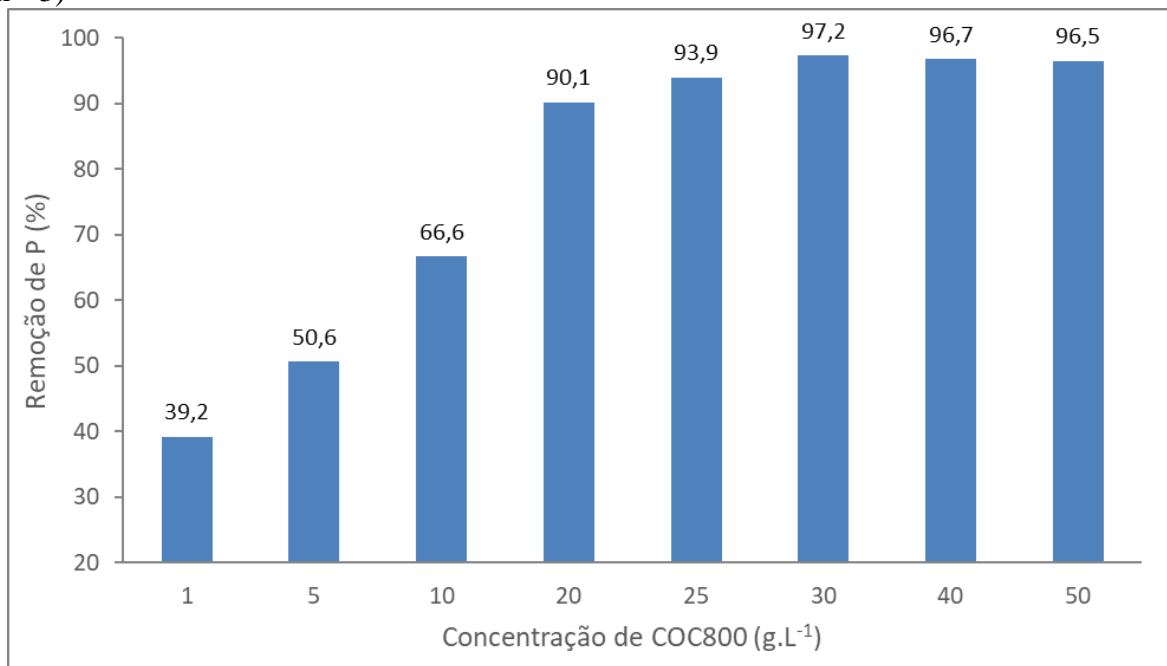
Fonte: NAE

Observa-se que para COC800, no efluente preliminar, a partir de 0,3 g COC800. L⁻¹ os resultados não apresentam diferenças significativas estatisticamente. Ou seja, uma concentração de 0,3 g COC800.L⁻¹, que em 30 minutos de teste removeu aproximadamente 83,5 % da concentração inicial de fósforo, seria suficiente para uma relevante remoção de fósforo. Valores de eficiência mensurados após os 30 minutos já atendem ao estabelecido na Resolução Consema nº 355 (RIO GRANDE DO SUL, 2017) (eficiência >75% para vazões superiores a 10.000 m³.d⁻¹). Contudo, não atendem a concentração máxima estabelecida (até 1 mg P.L⁻¹), assim pode-se determinar um tempo operacional de contato maior para se atingir eficiências maiores de remoção.

A carga diária de fósforo afluente a estação de tratamento de esgoto, considerando a vazão média de 350 L.s⁻¹, seria de aproximadamente 220,8 kg por dia. Deste total, seria possível recuperar 184,3 kg de P, se forem utilizadas aproximadamente 9,1 toneladas de COC800 por dia.

Na Figura 19 são mostrados os resultados de remoção de fósforo no sobrenadante do digestor anaeróbico, os ensaios ocorreram a temperatura ambiente e sem controle do pH. Devido as diferenças de características das amostras utilizou-se diferentes concentrações de casca de ovo, 1 a 50 g COC800.L⁻¹, superiores em até 25 vezes as usadas nos efluentes sintéticos e preliminares. Ensaio com o COC600 não foram realizados pela alta quantidade de adsorvente que seria necessária para se ter uma eficiência satisfatória de remoção de fósforo.

Figura 19 - Remoção de fósforo no sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo com COC800 (n=3)



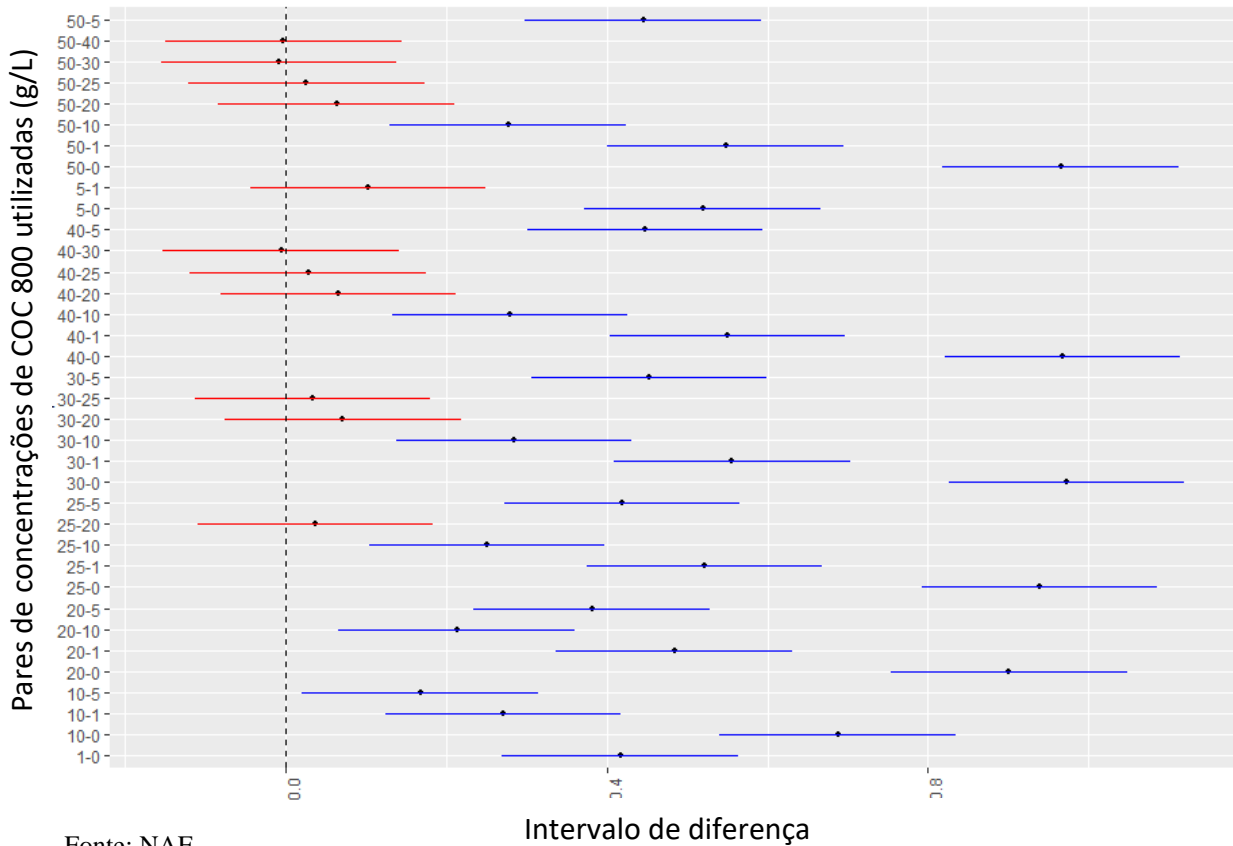
Fonte: o autor

Para o sobrenadante do digestor anaeróbico ($136,9 \pm 6,24$ mg P.L⁻¹), a eficiência de remoção ocorreu de forma proporcional ao aumento da concentração do adsorvente. Para a concentração mais baixa, 1 g COC800.L⁻¹, a redução média foi de 39,15 %. Com o aumento das concentrações de adsorvente, foi possível chegar-se a uma eficiência máxima de 97,25 % para uma concentração de 30 g COC800. L⁻¹.

ANOVA foi usada para verificar se houve diferenças significativas no percentual de remoção de fósforo presente no sobrenadante do lodo, relativo ao aumento de concentração da casca de ovo. O resultado apresentado, considerando um nível de significância de 5% ($p < 0,05$), rejeita-se a hipótese nula de que não há diferença entre as quantidades de cascas de ovos utilizadas no efluente lodo ($p = 2 \times 10^{-16}$).

As diferenças entre as concentrações de cascas de ovos utilizadas no sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo, através do Teste de Tukey, são apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Intervalo de diferença para as concentrações de COC800 aplicados no sobrenadante do digestor anaeróbico



Fonte: NAE

Observa-se que, para COC800 aplicadas no sobrenadante do digestor anaeróbico, as concentrações superiores 20 gCOC800. L⁻¹ não apresentam diferenças significativas estatisticamente. Assim, uma concentração de 20 g COC800.L⁻¹, que em 30 minutos de teste removeu 90,09 % da concentração inicial de fósforo, seria suficiente para aplicação.

Estimando uma possível recuperação a partir das concentrações mensuradas através das coletas das amostras, seria possível a obtenção de aproximadamente 123,3 mg P.L⁻¹ em 20 g de COC800, valores estes muito significativos.

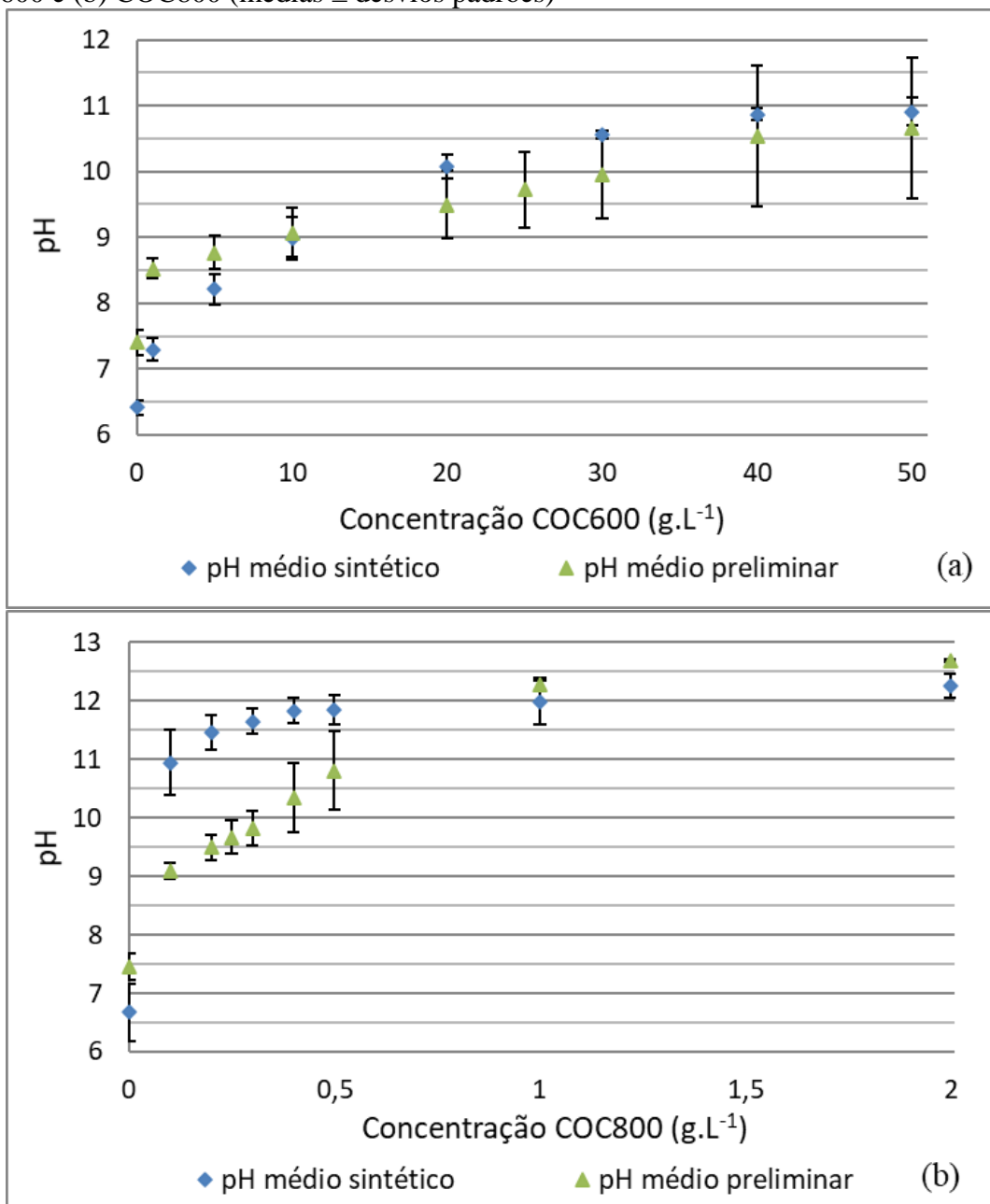
Outro ponto positivo é em relação aos volumes tratados se comparado ao total tratado na estação, necessitando de um sistema de tratamento pequeno. Além disso, ao se remover o fósforo do sobrenadante do digestor recirculado ao início da estação, o afluente a ser tratado teria concentrações menores do nutriente. No entanto, para a possível aplicação operacional no

tratamento do sobrenadante há a necessidade da construção de tanques de agitação, seguidos de decantador secundário para a sedimentação da casca de ovo.

5.4.EFEITO DO pH

Foram medidos os pHs das amostras depois dos tempos de contato com os adsorventes COC600 e COC800 (Figura 21, a e b).

Figura 21 - Efeito dos diferentes adsorventes no pH dos efluentes sintético e preliminar (a) COC600 e (b) COC800 (médias \pm desvios padrões)

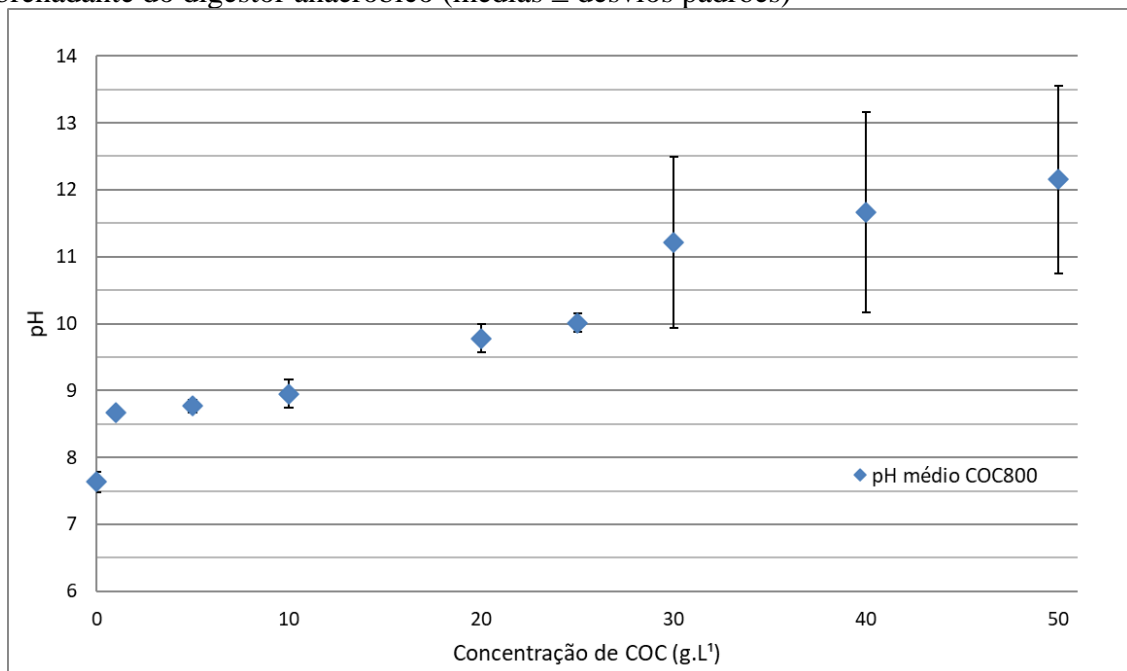


Fonte: o autor

O efluente sintético apresentou pH inicial de 6,5, aumentando com o incremento do adsorvente. Para o COC600 o valor máximo foi próximo a 11 com 50 g COC600. L⁻¹. No COC800, a elevação no pH foi muito mais rápida. Na amostra sintética, o acréscimo de apenas 0,1 g COC800. L⁻¹ causou aumento de pH de 6,5 para 11. Os pHs finais foram aproximadamente iguais para os dois adsorventes e amostras sintética e efluente preliminar.

A Figura 22 apresenta os resultados de pH medidos no sobrenadante do digestor anaeróbico.

Figura 22 – Valores de pH relativos as concentrações de COC800 em contato com o sobrenadante do digestor anaeróbico (médias ± desvios padrões)



Fonte: o autor

O pH inicial do sobrenadante foi de 7,5, aumentando com a adição do adsorvente. Entretanto, foram necessárias concentrações de COC800 25 vezes maiores do que usados no efluente preliminar (Figura 21 b). Este comportamento se deve a alta capacidade tampão no meio provocada pela alta alcalinidade do efluente, dificultando a mudança de pH.

Destaca-se também a dificuldade de medição de pH com as maiores concentrações de COC800, pois formava-se uma película na superfície do líquido, possivelmente causada pelos compostos cálcicos presentes na casca de ovo.

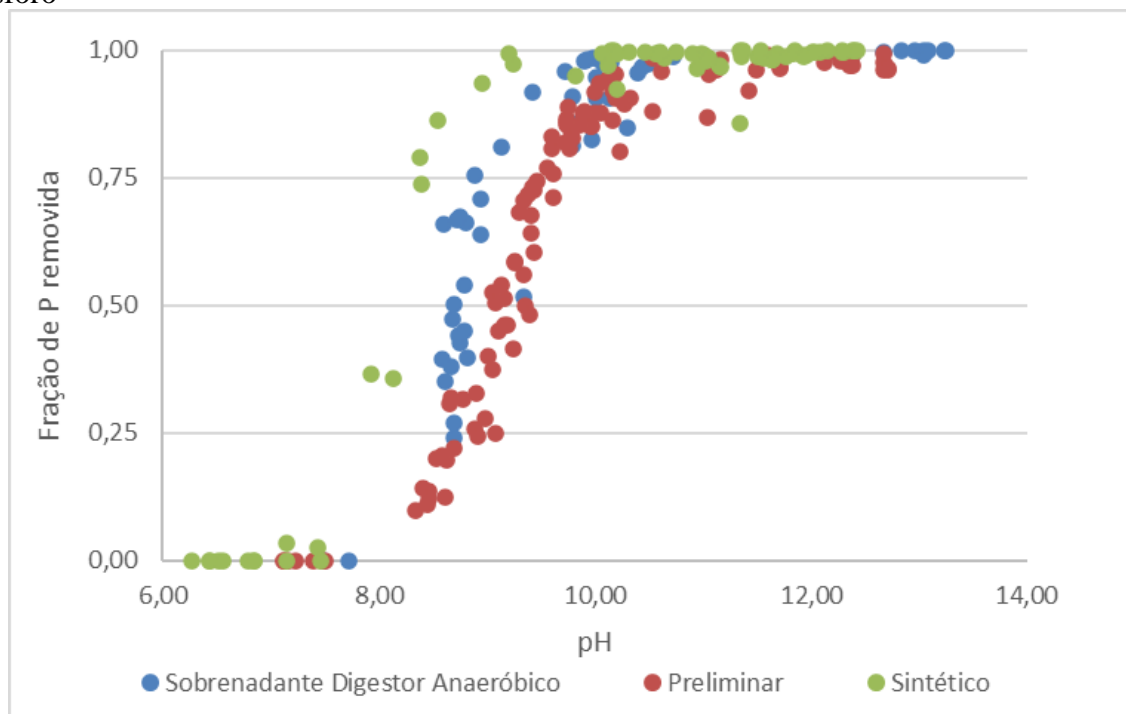
O entrave deste material para o uso operacional, se aplicado no efluente do tratamento secundário, é a elevação do pH dos efluentes, não atendendo a legislação brasileira quanto a

emissão dos mesmos aos corpos hídricos, nos casos onde houve eficiências de remoção de fósforo satisfatórias, havendo assim a necessidade de acidificar o efluente, conseqüentemente há um aumento dos custos operacionais.

Outra possibilidade que pode ser analisada é a aplicação em conjunto aos compostos usados na precipitação química do fósforo, que em muitos os casos são relatados a acidificação do efluente (METCALF & EDDY, 2014), a níveis também não permitidos para lançamento pela legislação. No entanto, a reutilização do resíduo é complicada visto que sais de ferro e alumínio são metais pesados e prejudiciais ao solo.

A correlação entre o pH e o valor percentual de remoção de fósforo foi 0,9174, ou seja, há correlação bastante forte, conforme representada graficamente pelo Figura 23.

Figura 23 - Correlação paramétrica de Pearson entre as variáveis pH e fração de remoção de fósforo



Fonte: NAE

Entende-se assim que em amostras onde o pH foi muito básico (de 11 a 12) a remoção de fósforo das amostras possuiu uma eficiência superior a 90 % na maioria dos casos, ou seja, há uma maior remoção de fósforo em ambiente básico. No entanto, estes resultados não podem ser compreendidos apenas como consequência da elevação do pH, visto que nos maiores pHs se utilizou também as maiores concentrações de casca de ovo e, conseqüentemente, maiores áreas superficiais estavam disponíveis para adsorção do fósforo.

Outra situação explicada na literatura é que com o aumento no valor do pH há um aumento da supersaturação no processo de nucleação do Ca-P, e conseqüentemente, a taxa de crescimento dos cristais aumenta. Além disso, a conversão de íons bicarbonato (HCO_3) para íons carbonato (CO_3^{2-}) ocorre em um pH superior a 9, resultando na precipitação de carbonato de cálcio e diminuição dos íons Ca livres (Chen et al., 2009). Assim, nas soluções analisadas, há possivelmente os mecanismos de adsorção e de precipitação atuando na remoção do fósforo.

Köse e Kivanç (2011) relatam que os valores do potencial zeta na superfície da casca de ovo calcinada são positivos. Isto indica que a atração eletrostática entre a superfície da casca de ovo e ânions fosfato em solução pode ser um outro mecanismo de remoção de fósforo.

5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

5.5.1. Efluente sintético

Aos dados experimentais da casca de ovo calcinadas a 600 °C e 800 °C (concentração inicial de fósforo de 15 mg P.L⁻¹) foram aplicadas as equações não lineares dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. O modelo isotérmico de Langmuir assume uma superfície homogênea onde a adsorção na superfície tem a mesma energia de ativação, enquanto o modelo isotérmico de Freundlich é adequado para superfícies heterogêneas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

As constantes de Langmuir (q_{max} e b) e as constantes de Freundlich (k_f e $\frac{1}{n}$) foram determinadas com base na forma não linear das isotermas, buscando um melhor ajuste aos dados experimentais através do R^2 .

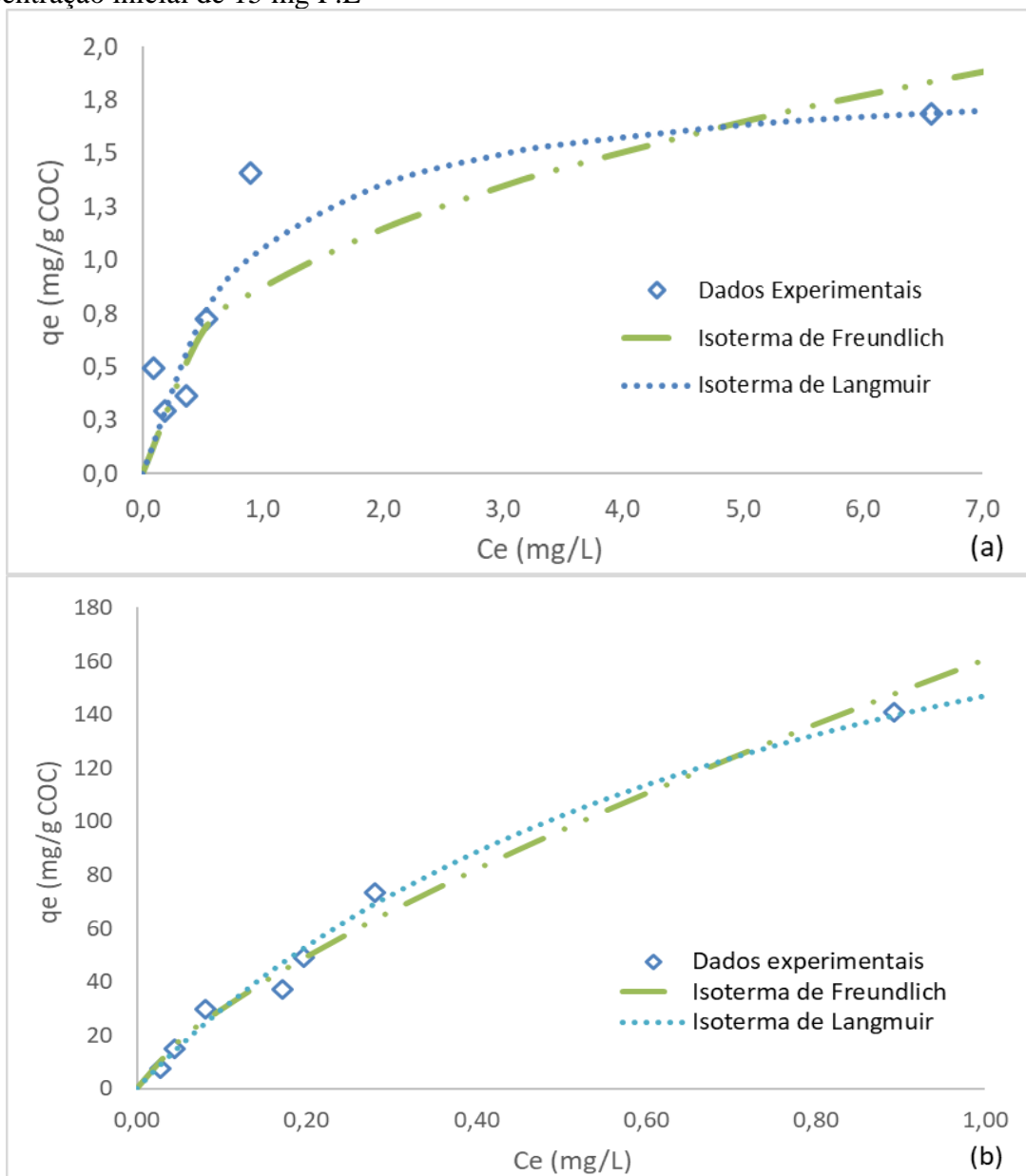
Em seguida, os dados experimentais e os modelados foram avaliados com relação ao erro médio quadrado normalizado (EQMN). O menor valor possível de EQMN descreve um melhor ajuste aos dados experimentais (FOO e HAMEED, 2010).

As constantes das duas equações isotérmicas, o R^2 e EQMN são mostrados na Tabela 8. O gráfico dos dados experimentais e dos modelados para (a) COC600 e (b) COC800 são apresentados na Figura 24.

Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos de adsorção: Efluente Sintético

Isotermas	Langmuir (constantes)				Freundlich (constantes)			
	q_{\max}	b	R^2	EQMN	k_f	$\frac{1}{n}$	R^2	EQMN
COC600	1,8947	1,2588	0,9663	0,0681	0,8722	0,3953	0,6745	0,1152
COC800	263,16	1,2667	0,825	0,0092	160,79	0,7336	0,97	0,1139

Fonte: o autor

Figura 24 - Dados experimentais e isotermas de adsorção não lineares ajustadas de fósforo (Langmuir e Freundlich) para (a) COC600 e (b) COC800 em efluentes sintéticos de concentração inicial de 15 mg P.L⁻¹

Fonte: o autor

Avaliando os resultados dos modelos isotérmicos propostos, observam-se menores valores das duas diferentes temperaturas de calcinação das cascas de ovos para o efluente sintético, ao modelo de Langmuir, comparando-os com o EQMN. No entanto, os resultados encontrados para a COC800 ajustam-se melhor a Freundlich, se os modelos forem comparados através do R^2 .

5.5.2. Efluente Preliminar

As equações não lineares dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais usando amostras de efluente de tratamento preliminar ($7,3 \pm 2,9 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$).

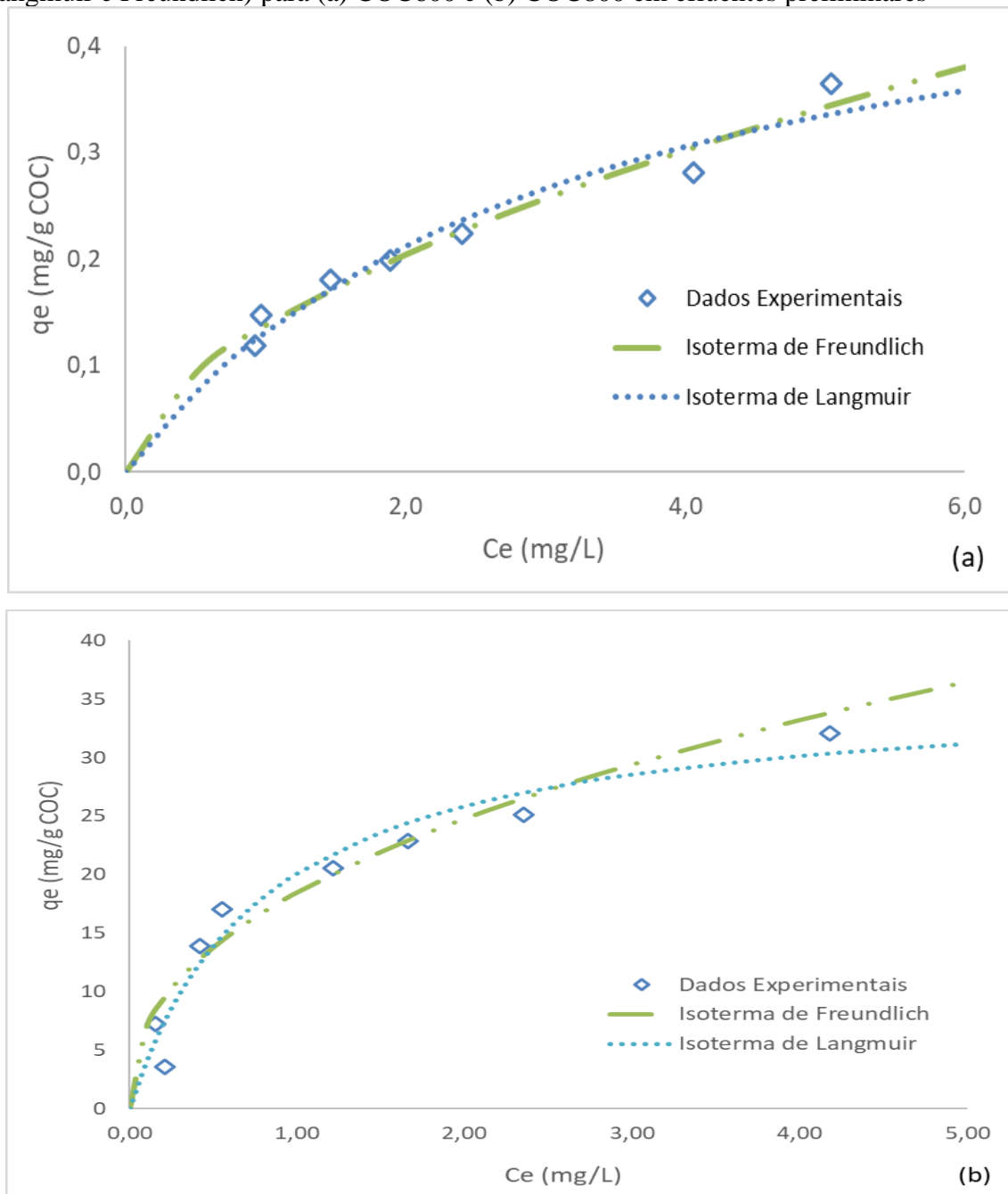
As constantes das duas equações isotérmicas, R^2 e EQMN são mostradas na Tabela 9. Os gráficos de Q_e vs C_e para (a) COC600 e (b) COC800 são apresentados na Figura 25.

Tabela 9 - Parâmetros isotérmicos de adsorção: Efluente Preliminar

Isotermas	Langmuir (constantes)				Freundlich (constantes)			
	q_{\max}	b	R^2	EQMN	k_f	$\frac{1}{n}$	R^2	EQMN
COC600	0,5473	0,3169	0,9188	0,0065	0,1380	0,5652	0,9644	0,0042
COC800	36,1	1,2534	0,9804	0,0071	18,51	0,422	0,9535	0,0055

Fonte: o autor

Figura 25 - Dados experimentais e isotermas de adsorção não lineares ajustadas de fósforo (Langmuir e Freundlich) para (a) COC600 e (b) COC800 em efluentes preliminares



Fonte: o autor

Os coeficientes de determinação R^2 do modelo de Freundlich foram superiores a 0,95 para as duas temperaturas de calcinação. Para o modelo de Langmuir, os coeficientes foram superiores a 0,90, chegando a 0,98 para COC800. Em relação ao EQMN, todos os resultados apresentaram baixo valor (menor a 0,0075), no entanto, ao se comparar os modelos, os menores valores, para os dois adsorventes, foram para o modelo de Freundlich.

5.5.3. Sobrenadante de digestor anaeróbico

Para o sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo ($136,9 \pm 6,24 \text{ mg P.L}^{-1}$) foram realizados os testes isotérmicos apenas com o adsorvente COC800, com as concentrações variando de 1 a 50 g.L^{-1} . Aos dados experimentais foram aplicadas aos modelos de adsorção propostos no estudo.

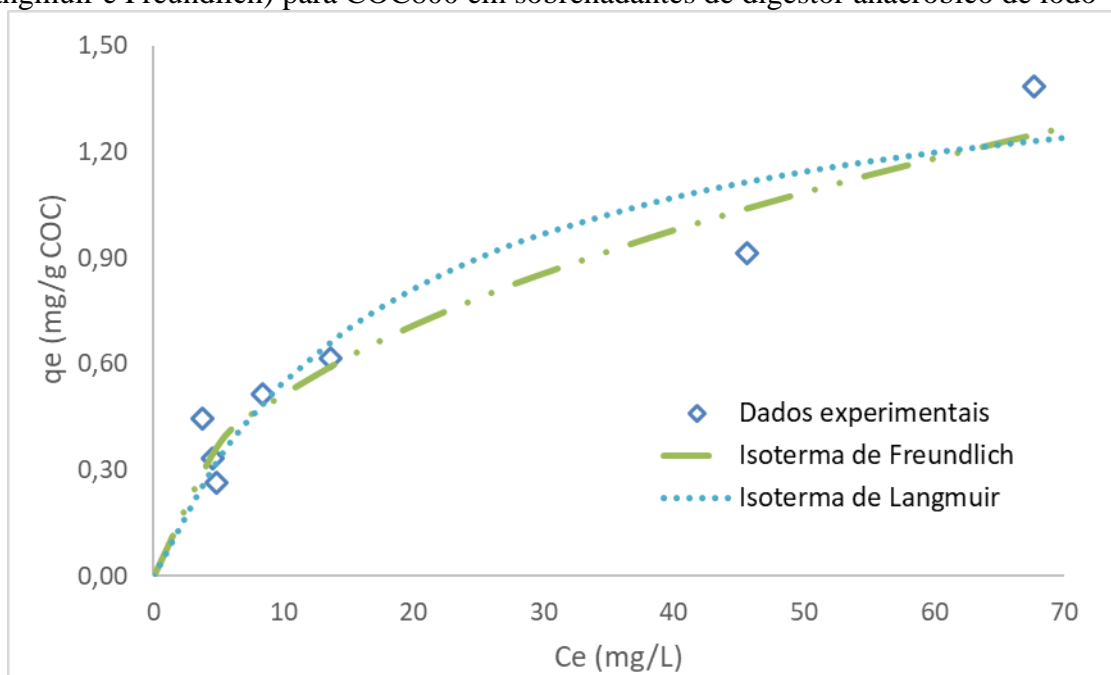
As constantes das duas equações isotérmicas, R^2 e EQMN são apresentados na Tabela 10. O gráfico de adsorção para COC800 é apresentado na Figura 26.

Tabela 10 - Parâmetros isotérmicos de adsorção: Sobrenadante digestor anaeróbico

Isotermas	Langmuir (constantes)				Freundlich (constantes)			
	q_{\max}	b	R^2	EQMN	k_f	$\frac{1}{n}$	R^2	EQMN
COC800	1,57	0,0538	0,9023	0,0371	0,18	0,4633	0,8774	0,0221

Fonte: o autor

Figura 26 - Dados experimentais e isotermas de adsorção não lineares ajustadas de fósforo (Langmuir e Freundlich) para COC800 em sobrenadantes de digestor anaeróbico de lodo



Fonte: o autor

Analisando os resultados dos modelos isotérmicos propostos, observam-se melhores ajustes de COC800, em relação ao EQMN, ao modelo de Freundlich, no entanto os resultados do modelo de Langmuir são próximos e o R^2 é maior.

Através dos resultados observados para os efluentes analisados, entende-se que ambos os modelos possuem aplicação no processo de adsorção da casca de ovo calcinada para remoção de fósforo. A aplicabilidade de dois modelos isotérmicos indica que há adsorção em monocamada e também existe condições de superfície heterogêneas, revelando que adsorção de fósforo talvez envolva mais de um mecanismo. Essa análise se considera pelos resultados distintos de estudos anteriores, Köse e Kivanç (2011) indicam que a remoção de fósforo é normalmente descrita como adsorção em superfície heterogênea, ou seja, pelo modelo de Freundlich, já Panagiotou *et al.* (2018) apresentam que o modelo de Langmuir é o que melhor descreve a adsorção de fósforo à casca de ovo calcinada.

Outra explicação, relatado na literatura, é que temperaturas mais altas de calcinação favorecem a formação de óxido de cálcio (CaO). O CaO é mais solúvel que CaCO₃, e o cálcio na solução pode levar a precipitação de fosfato de cálcio (Ca₃(PO₄)₂) (PARADELO *et al.*, 2016).

Esses resultados sugerem que a precipitação de Ca₃(PO₄)₂ poderia servir como um mecanismo potencial para remoção de fósforo, além dos modelos de adsorção convencionais, se comparado com adsorção em CaCO₃ (casca de ovo natural). De fato, Molle *et al.* (2005) relataram que a Ca₃(PO₄)₂ também pode contribuir para a adsorção PO₄⁻³.

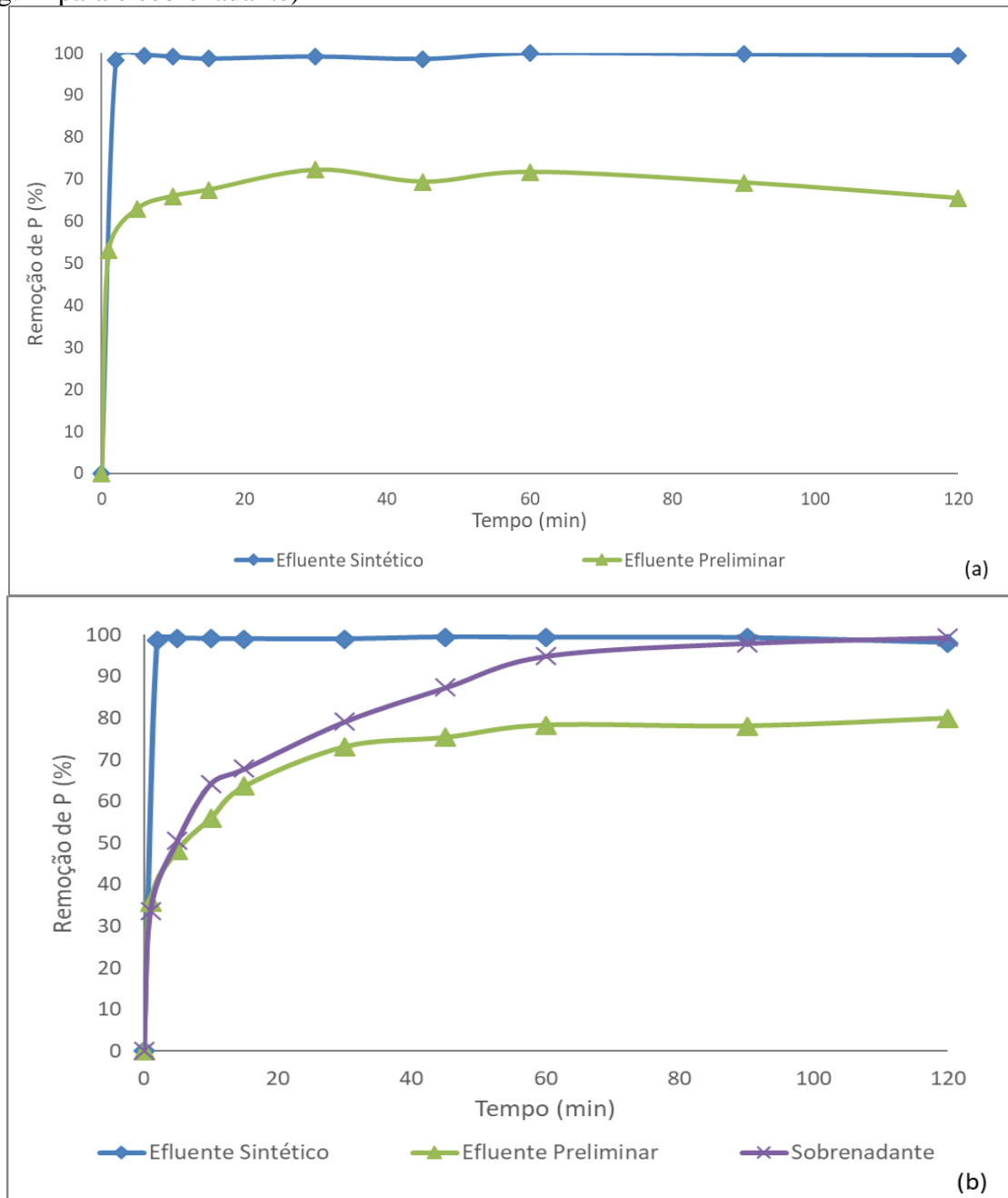
A precipitação de fosfato com cal foi o primeiro método de remoção de fósforo utilizado, no entanto, este material é mais difícil de manusear e usar se comparado com os sais metálicos. Uma possível solução aos sais de cálcio é a aplicação de adição de cátions Ca⁺² obtidas na casca de ovo. A precipitação com fontes de cálcio ocorre em pH elevado, na faixa de 9 a 10, corroborando aos resultados no estudo e ocorre redissolução do precipitado em pH inferior a 7,0 (PENG *et al.*, 2018).

5.6. CINÉTICA

Ensaio de cinética foram realizados com o intuito de analisar o comportamento de adsorção de fósforo pelo adsorvente ao longo do tempo. Para isso, a partir dos ensaios de remoção, adotou-se concentrações com eficiências de remoção superiores a 70 %. Assim se determinou a concentração 20 g.L⁻¹ para os efluentes sintético e preliminar para o adsorvente COC600, já para o COC800 as concentrações utilizadas foram de 0,1 g.L⁻¹ para o efluente sintético, 0,2 g.L⁻¹ para o efluente preliminar e 20 g.L⁻¹ de sobrenadante de digestor anaeróbico.

Os ensaios tiveram uma duração de 120 minutos com coletas ao longo do período. O comportamento e remoção de fósforo das amostras é apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Ensaio de cinética dos diferentes efluentes (a) COC600 (concentração de 20 g.L^{-1}) e (b) COC800 (concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ para o sintético; $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ para o preliminar e 20 g.L^{-1} para o sobrenadante)



Fonte: o autor

Observa-se que há um aumento gradual ao longo do tempo na remoção de fósforo do efluente, no entanto, destaca-se que a maior porcentagem de adsorção do nutriente ocorreu em menos de 30 minutos, ou seja, o processo ocorre de forma rápida. Resultados semelhantes são

relatados nos estudos de Köse e Kivanç (2011) e Panagiotou *et al.* (2018) que tiveram durações de 10 e 24 horas, respectivamente. Neste caso, tempos de duração dos ensaios maiores mostraram-se desnecessárias. Para o efluente sintético essa adsorção é mais rápida ainda, alcançando o máximo a partir de 30 minutos de tempo de contato.

Os parâmetros calculados para os modelos de cinética (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem), utilizados no estudo, são apresentados na Tabela 11, junto ao R² e o EQMN.

Tabela 11 - Constantes cinéticas

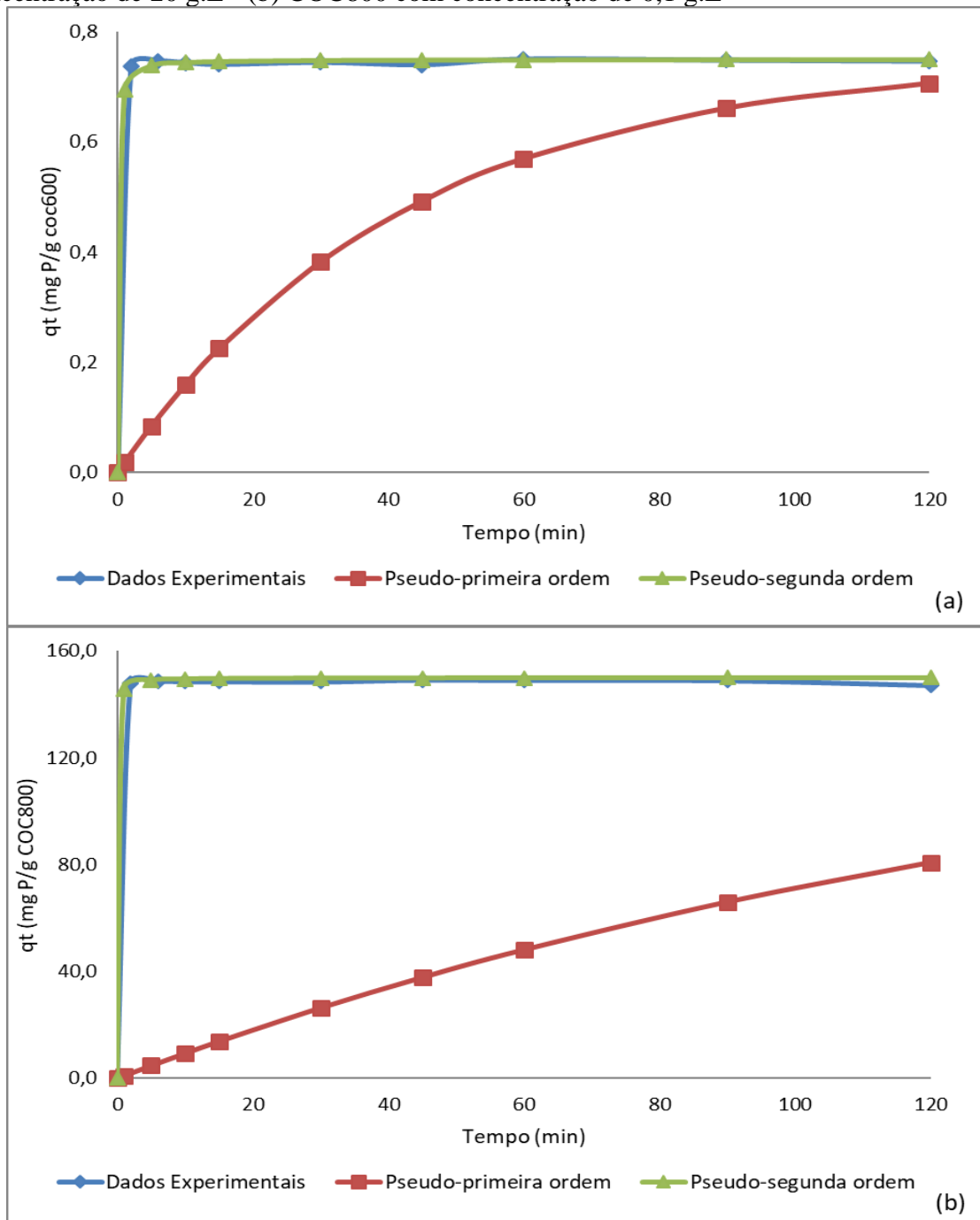
		Concentração (g.L ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
			k ₁	R ²	EQMN	k ₂	R ²	EQMN
Sintético	COC600	20	0,02372	0,3446	0,734	16,71	1	0,0004
	COC800	0,1	0,00645	0,4769	3,0068	0,22445	1	0,0001
Preliminar	COC600	20	0,00345	0,3984	3,5447	17,6946	0,9022	0,1514
	COC800	0,2	0,00875	0,7332	0,9208	0,00343	0,9752	0,0332
Sobrenadante	COC800	20	0,03754	0,9948	0,0987	0,01979	0,9986	0,0212

Fonte: o autor

Os resultados mostram claramente que o modelo de cinética que melhor representa os dados experimentais é o modelo de pseudo-segunda ordem, o qual apoia resultados descritos em estudos anteriores (KÖSE, KIVANÇ, 2011; PANAGIOTOU *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2015). Entende-se que a taxa de adsorção do fósforo no adsorvente é dependente da concentração do elemento adsorvida na superfície da COC e a concentração destes em equilíbrio (não adsorvido), sendo aplicável ao intervalo completo de adsorção.

As equações cinéticas modeladas são apresentadas nas Figuras 33, 34 e 35, respectivamente para o efluente sintético, efluente preliminar e para o sobrenadante do digestor anaeróbico, junto aos dados experimentais.

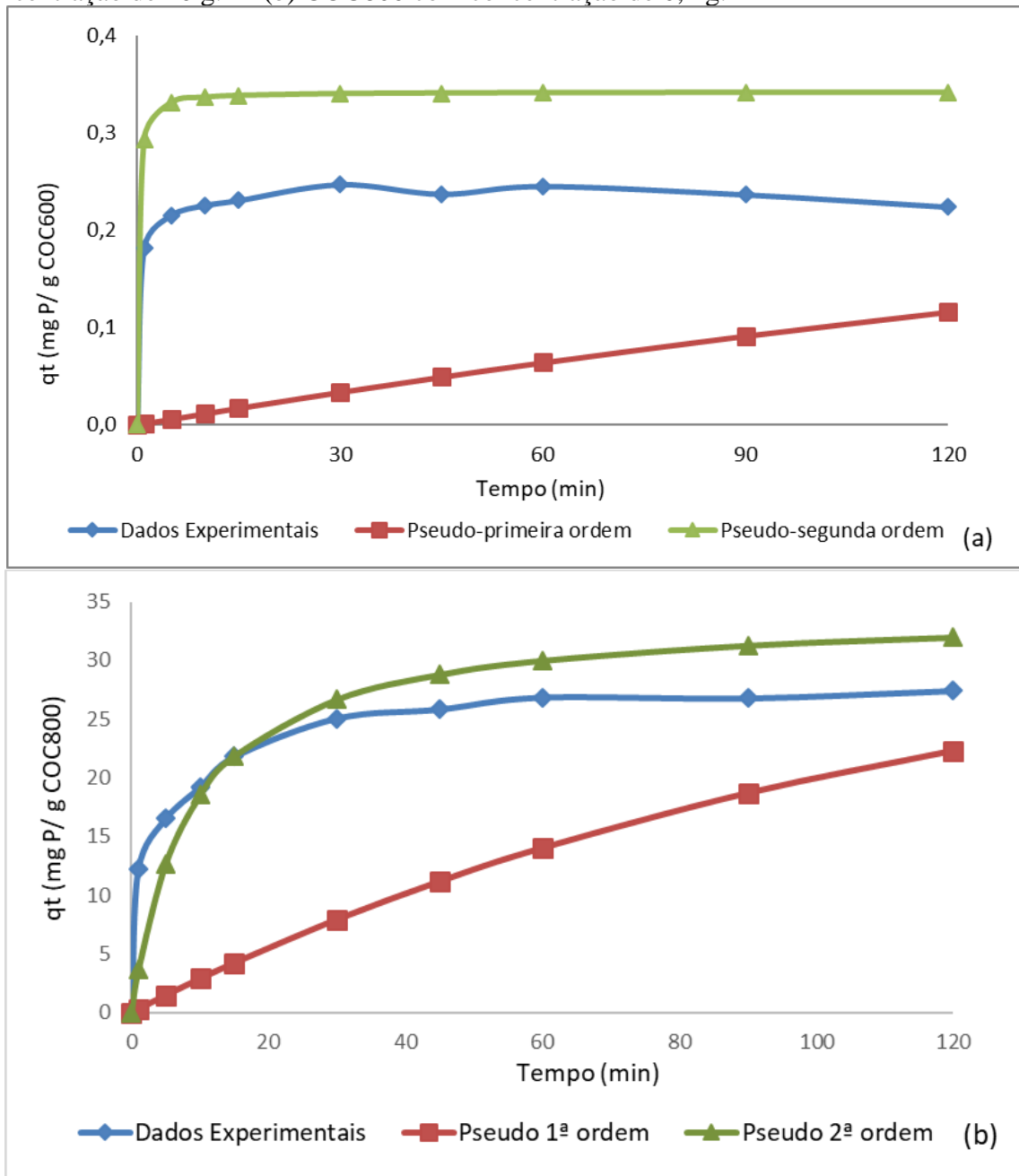
Figura 28 – Ensaio de cinética usando efluentes sintético modelados para (a) COC600 com concentração de 20 g.L^{-1} (b) COC800 com concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$



Fonte: o autor

Para o efluente sintético, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve de forma satisfatória o comportamento de adsorção do fósforo na casca de ovo. Assim, entende-se que a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio mostra-se aplicável ao intervalo completo de adsorção.

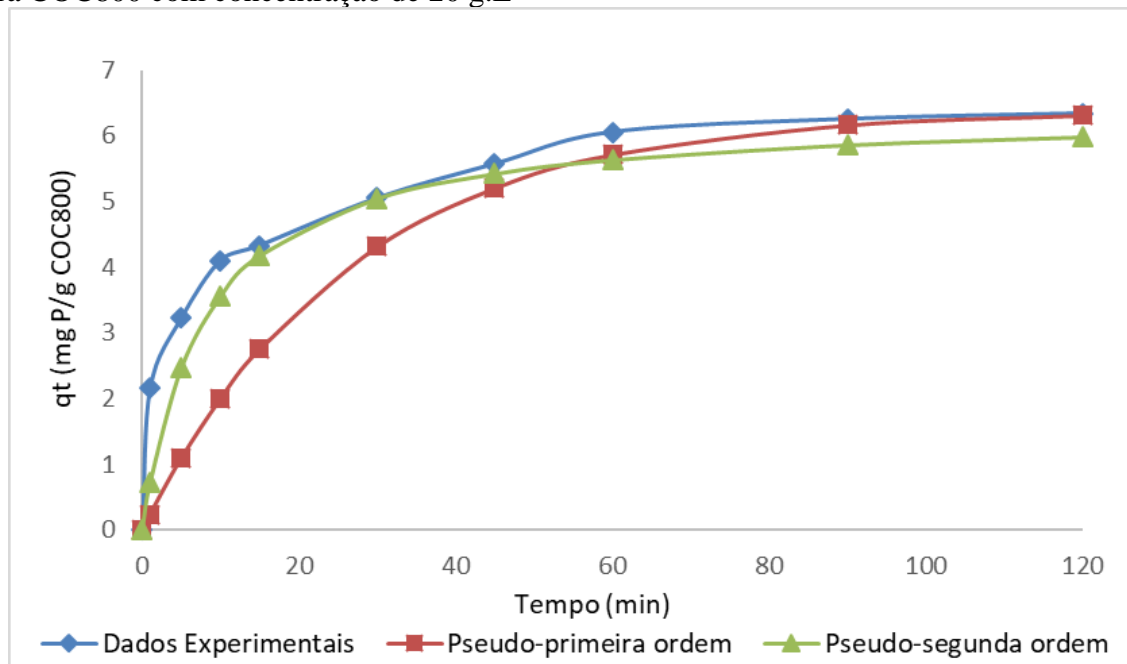
Figura 29 – Ensaio de cinética com efluente preliminar modelados para (a) COC600 com concentração de 20 g.L^{-1} (b) COC800 com concentração de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$



Fonte: o autor

Para o efluente preliminar, observa-se o modelo de pseudo-primeira ordem descreve de forma subestimada o comportamento de cinética da adsorção do fósforo na casca de ovo. Já o modelo de pseudo-segunda ordem descreve de forma superestimada, no entanto há um melhor ajuste ao segundo modelo.

Figura 30 – Ensaio de cinética para sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo modelados para COC800 com concentração de 20 g.L⁻¹



Fonte: o autor

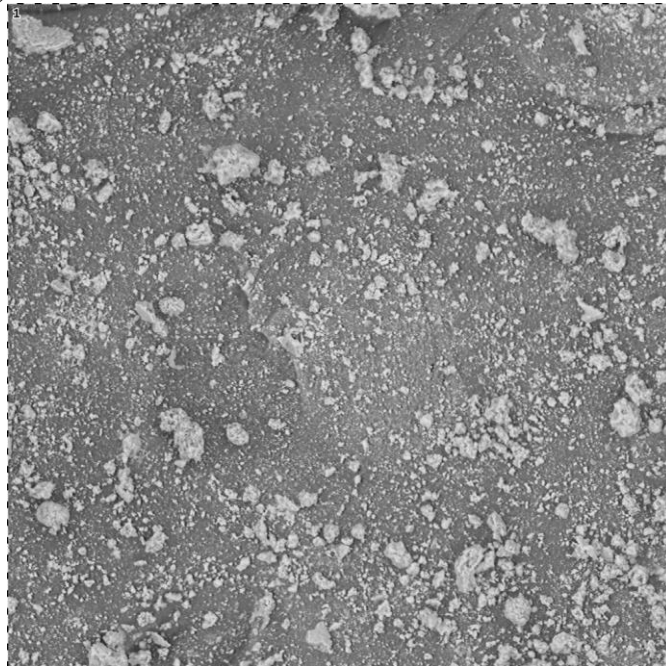
Para o sobrenadante de digestor anaeróbico, o modelo de pseudo-segunda ordem é mais próximo dos dados experimentais. Entretanto, a partir de 40 minutos de tempo de contato, o modelo de pseudo-primeira ordem também se ajusta aos dados. A aplicabilidade de dois modelos isotérmicos indica que, neste efluente em específico, parte da adsorção é controlada por difusão externa, independentemente da concentração do adsorvato, mas também é, em parte, dependente da concentração adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. Tais resultados não são relatados em outros estudos (KÖSE, KIVANÇ, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2015; PANAGIOTOU *et al.*, 2018).

5.7. MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO ADSORVENTE PÓS TRATAMENTO

Após a realização dos testes de adsorção os adsorventes COC800 utilizados foram submetidos a uma nova análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição química das amostras foram caracterizadas através do detector de raios-X característicos (EDS).

A Figura 31 apresenta a MEV do COC800 após o contato com o efluente preliminar ampliada 500x. Na Tabela 12 é apresentada a composição do material

Figura 31 - Imagem MEV do COC800 após o teste de adsorção em efluente preliminar (ampliação em 500x)



Fonte: LACOR

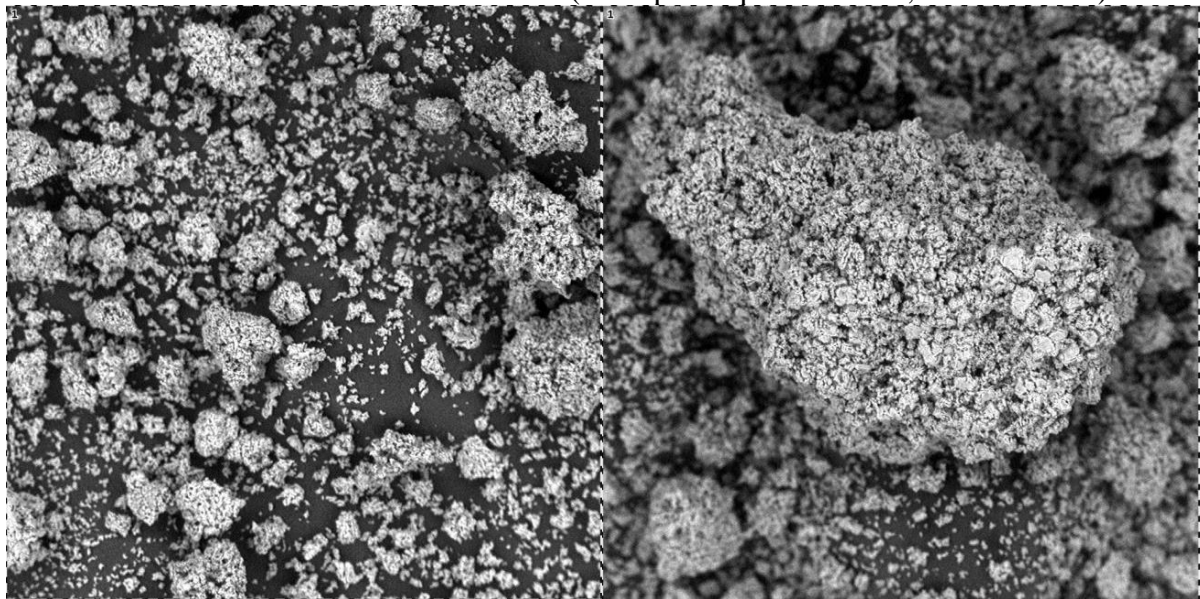
Tabela 12 - Composição elementar de COC800 após o teste com efluente preliminar caracterizadas através do detector de raios-X característicos (EDS)

Elemento	COC800 efluente preliminar	
	Concentração Atômica (%)	Peso (%)
Oxigênio (O)	41.88	45.66
Carbono (C)	54.58	44.67
Cálcio (Ca)	3.54	9.67

Fonte: o autor

Na Figura 32 são mostradas imagens MEV, em diferentes aumentos (500x e 1000x) do adsorvente COC800 após a aplicação do mesmo no teste de adsorção com o sobrenadante do digestor anaeróbico do lodo. Na Tabela 13 é apresentado a composição elementar do adsorvente utilizado.

Figura 32 - Imagem MEV do COC800 após o teste de adsorção no sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo em diferentes aumentos (da esquerda para a direita, 500x e 1000x)



Fonte: LACOR

Tabela 13 - Composição elementar de COC800 após o teste com sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo caracterizadas através do detector de raios-X característicos (EDS)

Elemento	COC800 sobrenadante lodo
	Concentração Atômica (%)
Oxigênio (O)	43,56
Carbono (C)	26,99
Cálcio (Ca)	26,09
Outros elementos (Na, K, Mn, Fe, Cu e Sr)	3,30

Fonte: o autor

Observa-se, através dos resultados, que a composição elementar dos adsorventes após o contato com a fonte de fósforo é similar aos encontrados no COC800 sem passar pelo tratamento, principalmente o COC800 que teve contato com o sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo.

Tais resultados não eram esperados visto que as concentrações de fósforo do efluente tiveram uma remoção superior a 50% nas amostras de COC800 analisadas e entendia-se que o nutriente estaria aderido ao material sólido. É possível que o aumento de pH devido a adição de cálcio presente nas cascas de ovos tenha formado produtos de baixa solubilidade que incorporam fósforo, diminuindo assim sua concentração no sobrenadante. Uma outra possibilidade para a não detecção de fósforo no EDS é que sua quantidade seja muito inferior aos dos demais elementos encontrados.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados na pesquisa é possível concluir que a casca de ovo calcinada é um possível adsorvente para ser utilizado na recuperação de fósforo em estações de tratamento de esgotos. A casca de ovo calcinada a 800 °C por 2 horas (COC800) exibiu ótima remoção do nutriente, havendo um nítido efeito do pH sobre o processo.

A decomposição térmica da casca de ovo de galinha é dividida em três eventos de perda de massa, totalizando, ao chegar aos 900 °C, uma perda de massa de 54,05 %. Também, o aumento da temperatura de calcificação incrementou a área superficial específica da casca de ovo em cerca de 4,3 vezes a área formada com a temperatura de 600°C e 9,3 vezes a área da casca *in natura*.

A partir da análise estatística dos dados experimentais concluiu-se que concentrações de COC800 até 0,1 g.L⁻¹ para efluente sintético, 0,3 g.L⁻¹ para efluente preliminar e 20 g.L⁻¹ para o sobrenadante de digestor anaeróbico do lodo otimizam o tratamento e são suficientes para remoções de fósforo superiores a 85%. Concentrações maiores aos determinados não apresentam diferenças significativas em eficiência de remoção, ou seja, pode haver uma maior remoção, porém os custos com o adsorvente são maiores.

A estimativa da concentração de fósforo que poderia ser recuperada na estação de tratamento de esgotos, a partir das concentrações mensuradas através das coletas das amostras e após 30 minutos de contato, seria de aproximadamente 6,1 mg P.L⁻¹ com 0,3 g de COC800, para o efluente preliminar. Já para o sobrenadante do digestor anaeróbico de lodo essa recuperação seria de aproximadamente 123,3 mg P.L⁻¹ em 20 g de COC800, valores estes muito significativos. Embora a casca do ovo calcinada tenha uma alta capacidade de adsorção de fósforo, a dessorção não é completamente reversível. No entanto, ao invés da recuperação de fósforo em sua forma natural, uma alternativa é utilizar o material resultante como fertilizante (casca de ovo + fósforo).

Ambos os modelos isotérmicos experimentais utilizados no estudo (Langmuir e Freundlich) apresentaram aplicação no processo de adsorção da casca de ovo calcinada para remoção de fósforo. Isto indica que há adsorção em monocamada e também existem condições de superfície heterogêneas, revelando que adsorção de fósforo em casca de ovo pode envolver

mais de um mecanismo. A precipitação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ é um possível mecanismo para a remoção de fósforo, além do processo de adsorção.

A cinética de adsorção de fósforo, ocorre especialmente durante os primeiros 30 minutos, reduzindo ao longo de 2 horas. No processo não é requerido grandes tempos de contato. Os dados de cinética experimentais seguiram um modelo de pseudo-segunda ordem onde a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio, mostrando-se aplicável ao intervalo completo de adsorção

Além das mudanças morfológicas que são induzidas pelo aumento da temperatura de calcinação também existiram mudanças químicas. Com o aumento da temperatura calcinação dos adsorventes a concentração atômica de carbono diminuiu enquanto a de Ca aumentou. Estes mesmos materiais foram analisados após o contato com os efluentes, no entanto, a composição elementar é similar aos encontrados no COC800 sem passar pelo tratamento.

Entende-se que através dos parâmetros medidos a COC800 poderia ser usado para projetos de reatores de fluxo contínuo, visto sua alta eficiência em um curto tempo. A difícil dessorção do fósforo aderido necessitaria a aquisição constante de novos adsorventes, contudo esse resíduo poderia apresentar um valor econômico para a agricultura.

Outra forma de remoção seria a aplicação de concentrações de COC800 em tanques com agitação, com um tempo de detenção de aproximadamente 30 minutos seguidos de decantador como forma de tratamento terciário.

Há também a possibilidade de aplicação direta do adsorvente no início da estação, com remoção nos decantadores secundários. No entanto, estudos devem ser realizados previamente visando conhecer os efeitos do pH e da redução de fósforo nos processos biológicos subsequentes a adição do adsorvente no processo de tratamento.

7. RECOMENDAÇÕES

Considerando-se as observações feitas nos ensaios realizados no estudo, apresentam-se, a seguir, algumas recomendações visando abordar aspectos complementares aqueles vistos nesta pesquisa.

- 1º) Avaliar a adsorção do fósforo em outras plantas de estação de tratamento de esgoto, com diferentes processos de tratamento.
- 2º) Estudar o processo de adsorção em reator de fluxo contínuo, de diferentes sistemas, como em lodos ativados e colunas de adsorção.
- 3º) Realizar estudos agronômicos utilização o fósforo precipitado com a casca de ovo

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a ed., Washington, DC, USA, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. Relatório anual 2019, São Paulo.

BALÁŽ, M. Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 9, p. 3827–3843, 2014.

BRADFORD-HARTKE, Z.; LANT, P.; LESLIE, G. Phosphorus recovery from centralised municipal water recycling plants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 1, p. 78–85, 2012.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Publicada no Diário oficial da União nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 359/2005. Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo o território nacional e dá outras providências. Publicada no Diário oficial da União nº 083, de 03/05/2005, p. 63-64

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Relatório final: grupo de monitoramento do fósforo. Resolução Conama 359/05. Relatório dos Trabalhos Desenvolvidos pelo Grupo Técnico Fósforo Total. Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA; 2010

BROWN, J. D. **Linear Models in Matrix Form: A Hands on Approach for the Behavioral Sciences**. Cham: Springer International Publishing 2014. ISBN 9783319117348.

CABEZA, R.; STEINGROBE, B.; RÖMER, W.; CLAASSEN, N. Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 91, p. 173 -184, 2011.

CAPDEVIELLE, A.; SÝKOROVÁ, E.; BISCANS, B.; BÉLINE, F.; DAUMER, M. L. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater - Determination of the optimal process parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 357–369, 2013.

CARPENTER, S. R. *et al.* Biological control of eutrophication in lakes. **Environmental Science & Technology**, v.29, p. 784-786, 1995.

CARPENTER, S.R.; CARACO, N.F.; CORRELL, L.; HOWARTH, R. W.; SHARPLEY, A. N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v.8, p. 559-568, 1998.

CARPENTER, S. R. **Phosphorous control is critical to mitigating eutrophication**. PNAS 12, n. 105, p. 11039-11040, 2008.

CARVALHO, J.; RIBEIRO, A.; ARAUJO, J.; CASTRO, F. Technical aspects of adsorption process onto an innovative eggshell- derived low-cost adsorbent. **Materials Science Forum**, v. 730–732, p. 648–652, 2013.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.

CHEN, X.; KONG, H.; WU, D.; WANG, X.; LIN, Y. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 5, p. 575–580, 2009.

CHISLOCK, M. F.; DOSTER, E.; ZITOMER, R. A.; WILSON, A. E. Eutrophication: causes, consequences, and controls in aquatic ecosystems. **Nature Education Knowledge**. v. 4, n. 4, p. 10, 2013.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring, and management**. London UK: E & FN Spon, 1999.

CID, C. A.; JASPER, J. T.; HOFFMANN, M. R. Phosphate recovery from human waste via the formation of hydroxyapatite during electrochemical wastewater treatment. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3135–3142, 2018.

CORDEIRO, C.M.M., HINCKE, M.T. Recent patents on eggshell: shell and membrane applications. **Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture**, v. 3, p. 1–8, 2011.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRÖDER, J.J.; SMIT, A.L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 747–758, 2011.

CORNEL, P.; SCHAUM, C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, techniques and costs. **Water Science and Technology**, v. 59, p. 1069-1076, 2009.

COSTA, A.C.F.M. LIMA, M.G.; LIMA, L.H.M.A.; CORDEIRO, V.V.; VIANA, K.M.S. Hidroxiapatita : Obtenção , caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 29–38, 2009.

DAI, H.; XIWU, L.; YONGHONG, P.; HAIMING, Z.; JING, S. An efficient approach for phosphorus recovery from wastewater using series-coupled air-agitated crystallization reactors. **Chemosphere**, v. 165, p. 211–220, 2016.

DESMIDT, E.; GHYSELBRECHT, K.; ZHANG, Y.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B., VERSTRAETE, W.; RABAEY, K.; MEESSCHAERT, B. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 336–384, 2014.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. São Carlos: RiMa, 2005.

EHRAMPOUSH, M., GHANIZADEH, G., GHANEIAN, M. Equilibrium and kinetics study of reactive red 123 dye removal from aqueous solution by adsorption on eggshell. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 8, p. 101–108, 2011.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Uma economia circular no brasil: Uma abordagem exploratória inicial**. p. 1–31, São Paulo, 2017.

FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Disponível em: <<http://www.fao.org/home/en/>>. Acesso: 25/01/2019

GAO, Y.; XU, C. Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 107–111, 2012.

GU, C.; ZHANG, C.; LI, Y.; ZHOU, Q. Phosphorus recovery from sludge fermentation broth by cow-bone powder-seeded crystallization of calcium phosphate. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, v. 9, n. 7, p. 3127–3133, 2015.

GURU, P.S., DASH, S. Sorption on eggshell waste-a review on ultrastructure, biomineralization and other applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 49–67, 2014.

HAMZAH, S.; RAZALI, N. A.; YATIM, N.I.; ALIAS, M.; ALLI, A.; ZAINI, N.S.; ABUHABIB, A.A.M. Characterisation and performance of thermally treated rice husk as efficient adsorbent for phosphate removal. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 67, n. 8, p. 766–778, 2018.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. 3ª ed., Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v.70, p. 115-124, 1998.

HUTNIK, N.; KOZIK, A.; MAZIENCZUK, A.; PIOTROWSKI, K.; WIERZBOWSKA, B.; MATYNIA, A. Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. **Water Research**, v. 47, n. 11, p. 3635–3643, 2013.

ICHIHASHI, O.; HIROOKA, K. Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 303–307, 2012.

IMRAN, A., MOHD, A., TABREZ, A. K. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113 p. 170-183, 2012.

JOWETT, C.; SOLNTSEVA, I.; WU, L.; JAMES, C.; GLASAUER, S. Removal of sewage phosphorus by adsorption and mineral precipitation, with recovery as a fertilizing soil amendment. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 8, p. 1967–1978, 2018.

KARL, D.M. Aquatic ecology: Phosphorus, the staff of life. **Nature**, 406, 31-33, 2000.

- KHAN ACADEMY. **O ciclo do fósforo**. Disponível em: <<https://pt.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/the-phosphorous-cycle>>. Acesso: 04/04/2019
- KIM, H. Y. Analysis of variance (ANOVA) comparing means of more than two groups. **Restorative Dentistry & Endodontics**, v. 39, n. 1, p. 4-77, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5395/rde.2014.39.1.74>
- KÖSE, T. E.; KIVANÇ, B. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 34–39, 2011.
- LEE, S.S.; LIM, J.E.; EL-AZEEM, S.A., CHOI, B.; OH, S.E.; MOON, D.H.; OK, Y.S. Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue. **Environmental Science Pollution Research**, v. 20, p. 1719–1726, 2013.
- LIEDER, M.; RASHID, A. Towards circular economy implementation: A comprehensive review in context of manufacturing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 36–51, 2016.
- LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; BOLAN, N.S. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847–907, 2014.
- MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*. Vol 69, p. 210-223, 2006.
- MARIN, P. et al. Avaliação do Efeito da Temperatura, pH e Granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. **Engevista**, [s. l.], v. 17, p. 59–68, 2015.
- MARONEZE, M.M.; ZEPKA, L.Q.; VIEIRA, J.G.; QUEIROZ, M.I.; JACOB-LOPES, E. A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Ambiente & Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5^a ed. Nova York: McGraw-Hill Education, 2014.
- MITTAL, A.; TEOTIA, M.; SONI, R. K.; MITTAL, J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 376–387, 2016.
- MOLLE, P., LIENARD, A., GRASMICK, A., IWEMA, A., KABBABI, A. Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. **Water Science & Technology**. 51 (9), 193-203, 2005.
- MOUSSOUT, H. et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 244–254, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>
- NAÇÕES UNIDAS DO BRASIL. Cúpula das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/cupula/>>. Acesso: 25/01/2019

NASA EARTH OBSERVATORY. **Aquatic Dead Zones**. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/IOTD/view.php?id=44677>>. Última modificação em 17 de julho de 2010. Acesso em: 28 de janeiro de 2019

NATURALTEC. **Carvão Ativado – Ficha Técnica**. Disponível em: <www.naturaltec.com.br/carvao-ativado-ficha-tecnica>. Acesso em: 15/02/2019

OLADOJA, N.A.; AHMAD, A.L.; ADESINA, O.A.; ADELAGUN, R.O.A. Low-cost biogenic waste for phosphate capture from aqueous system. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 170–179, 2012.

OLIVARES-MARÍN, M.; CUERDA-CORREA, E.M.; NIETO-SÁNCHEZ, A.; GARCÍA, S.; PEVIDA, C.; ROMÁN, S. Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO_3 precursors on the CO_2 capture performance of CaO-derived sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 71–81, 2012.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. A literature review on adding value to solid residues : egg shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 46, p. 42–47, 2013.

OLIVEIRA, M.; ARAÚJO, A.; AZEVEDO, G.; PEREIRA, M.F.R.; NEVES, I.C.; MACHADO, A.V. Kinetic and equilibrium studies of phosphorous adsorption : Effect of physical and chemical properties of adsorption agent. **Ecological Engineering**, v. 82, p. 527–530, 2015.

PANAGIOTOU, E.; KAFA, N.; KOUTSOKERAS, L.; KOUIS, P.; NIKOLAOU, P.; CONSTANTINIDES, G.; VYRIDES, I. Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 419–428, 2018.

PANTZIAROS, A. G.; JAHO, S.; KARGA, I.; IAKOVIDES, I. C.; KOUTSOUKOS, P. G.; PARASKEVA, C. A. Struvite precipitation and COD reduction in a two-step treatment of olive mill wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 3, p. 730–735, 2018.

PARADELOA, R.; CONDE-CID, M.; CUTILLAS-BARREIRO, L.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; NÓVOA-MUNOZ, J.C.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M.J.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Phosphorus removal from wastewater using mussel shell : Investigation on retention mechanisms. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 558–566, 2016.

PARSONS, S.; SMITH, J. A. Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters. **Elements**, v. 4, p. 109-112, 2008.

PENG, L.; DAI, H.; WU, Y.; PENG, Y.; LU, X. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 768–781, 2018.

PFITZNER, A.; BRÄU, M.F.; ZWECK, J.; BRUNKLAUS, G.; ECKERT, H. Phosphorus nanorods – Two allotropic modifications of a long-known element. **Angewandte Chemie International Edition**. v.43, p. 4228-4231, 2004.

PMPA. Prefeitura Municipal de Porto Alegre. Banco de imagens: gerenciador de imagens da Prefeitura de Porto Alegre (Banco de Dados). Disponível em: <<http://bancodeimagens.procempa.com.br/>>. Acesso em: 08 abril 2019.

PMPA. Prefeitura Municipal de Porto Alegre. **Plano Municipal de Saneamento Básico**. v. 1, p. 243. 2015

QUINA, M. J.; SOARES, M. A. R.; QUINTA-FERREIRA, R. Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 123, p. 176–186, 2017.

QUIMLAB. **Cronologia da descoberta dos elementos químicos**. Disponível em: <<https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cronologia.htm>>. Acesso em: 04/04/2019

RADIOACTIVITY ENVIRONMENTAL MONITORING (REM). **NMSE**. Disponível em: <<https://rem.jrc.ec.europa.eu/RemWeb/atmes2/20b.htm>>. Acesso em: 10/12/2019

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. 2ª ed.. Academic Press. 409 p. 2013.

RAVEN, P.H ; BERG, L. R ; JOHNSON, G. B. **Environment**. 2ª ed. p. 488, 1998.

REIJNDERS, L. Resources, Conservation and Recycling Phosphorus resources, their depletion and conservation , a review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 93, p. 32–49, 2014.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Resolução CONSEMA nº 355/2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 19 Jul. 2017.

RODRIGUES, A. S.; ÁVILA, S. G. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. **Revista Virtual Química**, 9 (2), 2017.

SCHIPPER, W.J.; KLAPWIJK, A.; POTJER, B.; RULKENS, W.H.; TEMMINK, B.G.; KIESTRA, F.D.; LIJMBACH, A.C. Phosphate recycling in the phosphorus industry. **Environmental Technology**, v. 22, p. 1337-1345, 2001.

SHIH, Y. J.; ABARCA, R.R.M.; de LUNA, M.D.G.; HUANG, Y. H.; LU, M. C. Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions. **Chemosphere**, v. 173, p. 466–473, 2017.

SOARES, M. A. R.; QUINA, M. J.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 137–145, 2015.

STADELMAN W.J. **Encyclopedia of Food Science and Technology**. 2ª ed., New York, p. 593–599, 2000

- TARAYRE, C.; DE CLERCQ, L.; CHARLIER, R.; MICHELS, E.; MEERS, E.; CAMARGO-VALERO, M.; DELVIGNE, F. New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste. **Bioresource Technology**, v. 206, p. 264–274, 2016.
- TIAN, X.; WANG, G.; GUAN, D.; LI, J.; WANG, A.; YU, Z.; CHEN, Y.; ZHANG, Z. Reverse osmosis brine for phosphorus recovery from source separated urine. **Chemosphere**, v. 165, p. 202–210, 2016.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries January 2018, Phosphorus**. United States Government Printing Office, 2018. Disponível em: <<https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/phosphate-rock/mcs-2018-phosp.pdf>>. Acesso em: 26/02/2019
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral YearBook 2005**. Phosphorus Rock. United States Government Printing Office, 2005. Disponível em: <<https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/phosphate-rock/phospmyb05.pdf>>. Acesso em: 12/03/2018
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral YearBook 2015**. Phosphorus Rock. United States Government Printing Office, 2015. Disponível em: <<https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/phosphate-rock/myb1-2015-phosp.pdf>>. Acesso em: 12/03/2018
- VAN VUUREN, D.P.; BOUWMAN, A.F.; BEUSEN, A.H.W. Phosphorus demand for the 1970-2100 period: A scenario analysis of resource depletion. **Global Environmental Change**, v. 20, p. 428-439, 2010.
- VARENNES, A. **Produtividade dos solos e ambiente**, 1ª ed. Escolar Editora, Lisboa, Portugal, 2003.
- WANG, R.; BALKANSKI, Y.; BOUCHER, O.; CIAIS, P.; PEÑUELAS, J.; TAO, S. Significant contribution of combustion-related emissions to the atmospheric phosphorus Budget. **Nature Geoscience**, v. 8, p. 48-54, 2015.
- WESTHEIMER, F.H. Why nature chose phosphates. **Science**, v.235, p. 1173-1178, 1987.
- WILFERT, P.; KUMAR, P. S.; KORVING, L.; WITKAMP, G. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C.M. The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 16, p. 9400–9414, 2015.
- YADAV, D.; KAPUR, M.; KUMAR, P.; MONDAL, M. K. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 402–409, 2015.
- YU, C., HUANG, C., TAN, C. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**. v. 12, p. 745–769, 2012.
- YUAN, Z.; PRATT, S.; BATSTONE, D. J. Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 878–883, 2012.

ZHANG, T.; DING, L.; REN, H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 911–915, 2009.

ZHANG, X.; HU, J.; SPANJERS, H.; LIER, J. B. V. Struvite crystallization under a marine / brackish aquaculture condition. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 1151–1156, 2017.