



IVAN CÉLIO ANDRADE RIBEIRO

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DO ESGOTO TRATADO
UTILIZANDO LODO DE ETA E CASCA TRITURADA DE
OVO COMO SORVENTES**

**LAVRAS – MG
2017**

IVAN CÉLIO ANDRADE RIBEIRO

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DO ESGOTO TRATADO UTILIZANDO LODO
DE ETA E CASCA TRITURADA DE OVO COMO SORVENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos Aplicados em Sistemas Agrícolas, área de concentração em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Ronaldo Fia

Orientador

Prof. Dr. Antônio Teixeira de Matos

Coorientador

LAVRAS-MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Ribeiro, Ivan Célio Andrade.

Remoção De Fósforo Do Esgoto Tratado Utilizando Lodo De
ETA e Casca Triturada De Ovo Como Adsorvente / Ivan Célio
Andrade Ribeiro. – Lavras : UFLA, 2017.

73 p. : il.

Orientador(a): Ronaldo Fia.

Coorientador(a): Antônio Teixeira de Matos.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Resíduos. 2. Eutrofização. 3. Adsorção. 4. Isotermas

IVAN CÉLIO ANDRADE RIBEIRO

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DO ESGOTO TRATADO UTILIZANDO LODO DE ETA
E CASCA TRITURADA DE OVO COMO SORVENTES**

**PHOSPHORUS CONCENTRATION REMOVAL IN TREATED SEWAGE
USING WATER TREATMENT SLUDGE AND CRUSHED EGG SHELL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos Aplicados em Sistemas Agrícolas, área de concentração em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de abril de 2017.

Dr. Antônio Teixeira de Matos UFMG

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira UFLA

Dra. Fátima Resende Luis Fia UFLA

Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

**LAVRAS-MG
2017**

DEDICATÓRIA

**Ao meu Pai Geraldo Marinho Ribeiro
meu agradecimento admiração e respeito, Sempre!**

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, sem o qual nada disso seria possível.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade a mim oferecida.

Ao Prof. Ronaldo Fia, pela oportunidade, amizade, orientação, incentivo e confiança em mim depositada, durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos Professores Antônio Matos e Fernando Coutinho, pela constante disponibilidade em ajudar e pela amizade.

Aos professores Gilberto Coelho, Fátima Fia e Mateus Matos, pela atenção e pelas sugestões.

Ao Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos amigos Ewerton, Mateus, Ana Flávia, Juliana, Gabriela, Renato, Luisa, pelo agradável convívio ao longo do trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios do Núcleo de Engenharia Ambiental, Juliana e Isaias, pelos ensinamentos e ajuda no laboratório.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia, Renato, Luíza, Alex e Marcos, pela atenção e profissionalismo.

Aos técnicos do laboratório de Geotecnia, do Departamento de Solos, Gheila e João, pela contribuição nas análises químicas dos resíduos.

Aos estagiários, Ana Flávia, Caíque e Débora, pela ajuda no laboratório e pela amizade.

A todas as pessoas que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tanque de adensamento do efluente da lavagem dos filtros e decantadores da estação de tratamento de água da UFLA (a); leito de secagem do efluente da ETA após adensamento (b); lodo em processo de secagem (c).	31
Figura 2 - Lodo da estação de tratamento de água, seco, triturado e homogeneizado após passagem em peneira de 0,425 mm.....	32
Figura 3 - Casca de ovo de galinha, seca, triturada e homogeneizada após passagem em peneira de 0,425 mm.	32
Figura 4 - Aparelho Jartest utilizado no procedimento experimental (a); saco confeccionado com papel filtro (b); Jarro com sacos fixados (c).....	38
Figura 5 - Esquema do sistema utilizado para obtenção das curvas de eluição.....	40
Figura 6 - Curva termogravimetrica do resíduos da casca de ovo de galinha.	41
Figura 7 - Curva termogravimetrica do lodo da estação de tratamento de água.....	43
Figura 8 - Isotermas de Langmuir e de Freundlich ajustadas para sorção de fósforo em lodo da estação de tratamento de água.	45
Figura 9 - Isotermas de Langmuir e de Freundlich ajustadas para adsorção de fósforo em casca de ovo triturada.	49
Figura 10- Concentração relativa de fósforo em relação ao volume de poros em colunas constituídas por lodo da estação de tratamento de água.....	51
Figura 11 - Concentração relativa de fósforo em relação ao número de volume de poros em colunas constituídas por casca triturada de ovo de galinha.....	52
Figura 12 - Eficiência na remoção de P pelos sacos adsorvedores de fósforo contendo lodo da estação de tratamento de água, imersos em diferentes proporções na solução contaminada com fósforo.	54
Figura 13 - Eficiência na remoção de fósforo pelos sacos contendo casca de ovo de galinha em diferentes concentrações.	54
Figura 14 - Concentração relativa de fósforo em relação ao volume de poros de colunas constituídas por lodo da estação de tratamento de esgoto.....	57
Figura 15 - Concentração relativa de fósforo em relação ao volume de poros de colunas constituídas por casca triturada de ovo de galinha.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Concentrações de fósforo em esgoto doméstico bruto.	15
Tabela 2 -	Concentração das diferentes formas de fósforo de acordo com o pH da solução	15
Tabela 3 -	Concentração máxima de fósforo total nas águas doces superficiais de acordo com a classe do curso hídrico.	16
Tabela 4 -	Valores típicos utilizados para estimar as quantidades de lodo resultantes da adição de produtos químicos em estações de tratamento de água.	21
Tabela 5 -	Elementos químicos encontrados em lodo de ETA.	23
Tabela 6 -	Apresentação dos cinco países maiores produtores mundiais de ovos de galinha, em 2014.	24
Tabela 7 -	Concentração inicial (C_0), de equilíbrio (C_{eq}), quantidade de Fósforo sorvido no lodo (q) e percentual de remoção de fósforo (R).	44
Tabela 8 -	Isotermas de sorção de Freundlich e Langmuir ajustadas aos dados experimentais.	44
Tabela 9 -	Concentração inicial (C_0), de equilíbrio (C_{eq}), quantidade de fósforo adsorvido na casca de ovo (q) e percentual de remoção de fósforo (R).	47
Tabela 10 -	Equações das isotermas ajustadas para os modelos de Freundlich e Langmuir e os respectivos coeficientes de determinação.	48
Tabela 11 -	Equações de eficiência (E) de remoção de fósforo proveniente de esgoto doméstico tratado pelos sacos adsorvedores de fósforo contendo diferentes concentrações de lodo de estação de tratamento de água ao longo do tempo (T).	55
Tabela 12 -	Equações ajustada aos dados da concentração relativa de fósforo (C/C_0) em função do volume de poros de solução contaminante aplicada na coluna de cada resíduo.	59
Tabela 13 -	Teor de fósforo nos resíduos antes e após a passagem da solução contaminante de P pelas colunas.	60

RESUMO

O descarte inadequado de efluentes ricos em fósforo (P) representa grave risco ambiental em todo o mundo, devido a eutrofização dos corpos hídricos. Esse processo estimula a multiplicação de algas e macrófitas no meio aquático. Além de alterar o sabor e o odor da água, algumas algas podem liberar toxinas que causam graves problemas a saúde humana. O presente trabalho teve como objetivo estudar e avaliar o processo de remoção de fósforo, presente no efluente do tratamento biológico da estação de tratamento de esgoto, da Universidade Federal de Lavras (ETA/UFLA), a partir da casca triturada de ovo de galinha e pelo lodo gerado na estação de tratamento de água, da mesma universidade. Para avaliar tal efeito, foram realizados ensaios de adsorção e mobilidade do P, em colunas de lixiviação com 0,047 m de diâmetro e 0,50 m de altura. Além disso, foram testados os sacos adsorvedores de fósforo (SAPs), confeccionados com papel de filtro, e ensaiados, no que se refere à remoção de fósforo, em aparelho jarrest; e filtros de escoamento ascendente, com 0,047 m de diâmetro e 0,15 m de altura, contendo como meio filtrante uma camada de lodo entre duas de serragem com 0,05 m de espessura. O lodo foi obtido a partir do desaguamento em leitos de secagem do efluente proveniente da limpeza dos filtros e do decantador da estação de tratamento de água, que utiliza cloreto férrico como agente coagulante. As cascas de ovos foram disponibilizadas pelo aviário Santo Antônio. Os resíduos foram limpos, secos ao ar, triturados manualmente e, em seguida, tiveram sua granulometria homogeneizada após passagem em peneira de 0,425 mm. Os resultados possibilitaram concluir que: a) as isotermas de sorção se ajustaram bem aos dados experimentais, e os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se o modelo de Freundlich, para o lodo da ETA, e Langmuir, para casca triturada de ovo de galinha; b) os valores de capacidade máxima de sorção de P para o lodo e para a casca triturada de ovo foram iguais a 7,30 e 20,4 mg g⁻¹, respectivamente; c) estimou-se que a total remoção do P utilizando sacos adsorvedores de fósforo (SAP), contendo massa de 10, 25 e 50 g de lodo de ETA foi, respectivamente, de 186, 155 e 133 h, para remoção de todo esse nutriente contido em um litro de efluente da ETE/UFLA; d) a coluna de lixiviação constituída pelo lodo apresentou fator de retardamento de 576 volume de poros; e) no que se refere à casca triturada de ovo de galinha, não foi possível calcular o fator de retardamento devido à obstrução dos poros da coluna deste resíduo; f) para os SAPs utilizados na proporção de 10, 25 e 50 g de lodo de ETA por litro de efluente tratado, foi estimado que seriam necessários cerca de 186, 155 e 133 horas para a remoção total desse nutriente; g) os SAPs preenchidos com casca de ovo de galinha promoveram uma remoção máxima variando de 30 a 35% de fósforo, não sendo possível o ajuste de uma equação que relacionasse o tempo de contato sólido-solução e eficiência na remoção de P; h) a casca triturada de ovo de galinha, *in natura*, apresentou concentrações de P disponível e total iguais a 6,9 e 737 mg kg⁻¹e, após a utilização desse material em colunas de retenção de P, esses valores passaram para 8,3 e 909 mg kg⁻¹; i) o lodo de ETA *in natura*, apresentou concentrações de P disponível e total iguais a 0,0 e 511,0 mg kg⁻¹e, após a utilização desse material em colunas de retenção de P, esses valores passaram para 1,7 e 712,0 mg kg⁻¹; j) o aumento no teor de fósforo disponível nos resíduos avaliados, após terem sido utilizados em colunas de retenção desse nutriente, representa indicativos de possível aproveitamento agrícola, como fonte do referido nutriente para culturas agrícolas.

Palavras-Chave: Efluentes. Eutrofização. Resíduos. Adsorção. Isotermas.

ABSTRACT

Inadequate disposal of effluents rich with phosphorus (P) represents a serious environmental risk worldwide due to the eutrophication of water bodies. This process stimulates the multiplication of algae and macrophytes in the aquatic environment. In addition to changing the taste and odor of water, some algae can release toxins that cause serious human health problems. The present work had as objective to study and evaluate the phosphorus removal process present in the effluent from the biological treatment of the wastewater treatment plant from Federal University of Lavras (WWP / UFLA), with powered chicken eggs shell and by the sludge generated at the water treatment plant of the same university. Leaching columns were prepared with 0.047 m in diameter and 0.50 m in height in order to evaluate the adsorption and mobility of P. In addition, phosphorus adsorbing bags (PAB), building with filter paper, were tested for phosphorus removal in a jar test apparatus; And up-flow filters, 0.047 m in diameter and 0.15 m in height, containing as filter medium a layer of sludge between two sawdust 0,05 m thick. The sludge from the drainage in drying beds of the effluent from the cleaning of the filters and the decanter of the water treatment plant, which uses ferric chloride as a coagulating agent. The eggshells were available by the Santo Antônio aviary. The residues were cleaned, air-dried, hand-ground and then homogenized after sieving 0.425 mm. The results allowed concluding that: a) the sorption isotherms fitted well to the experimental data and the best adjustments were obtained using the Freundlich model for WWA sludge and Langmuir for chicken egg crust; b) the values of maximum sorption capacity of P for the sludge and the crushed eggshell were 7.30 and 20.4 mg g⁻¹, respectively; c) it was estimated that the total removal of P using phosphorus adsorbent bags (PAB) containing 10, 25 and 50 g of ETA sludge was, respectively, 186, 155 and 133 h, for the removal of all this Nutrient contained in one liter of WWP/ UFLA effluent; d) the leaching column constituted by the sludge presented a retardation factor of 576 pore volume; d) with regard to chicken egg crust, it was not possible to calculate the retardation factor due to the obstruction of the pores of the column of this residue; e) for the SAPs used in the proportion of 10, 25 and 50 g of ETA sludge per liter of treated effluent, it was estimated that it would take about 186, 155 and 133 hours for the total removal of that nutrient; f) SAPs filled with chicken eggshell promoted a maximum removal ranging from 30 to 35% of phosphorus, and it was not possible to adjust an equation that related the solid-solution contact time and efficiency in the removal of P; g) the crude husk of chicken hens, in nature, presented concentrations of available and total P equal to 6.9 and 737mg kg⁻¹ and, after using this material in columns to Phosphorus retention, these values released to 8, 3 and 909 mg kg⁻¹; h) the Natural sludge presented concentrations of available and total P equal to 0.0 and 511.0 mg kg⁻¹e, after using this material in phosphorus retention columns, these values increased to 1,7 e 712.0 mg kg⁻¹; i) the increase in available phosphorus content in evaluated residues, after used in columns of retention, represents an indication of possible agricultural use, as a source of natural nutrient for agricultural crops.

Keywords: Effluents. Eutrophication. Waste. Adsorption. Isotherms.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivo geral.....	12
1.2	Objetivo específico	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Fósforo no meio ambiente	14
2.2	Fósforo no esgoto sanitário	14
2.3	Legislação ambiental no que se refere ao fósforo	16
2.4	Técnicas de remoção de fósforo de águas residuárias.....	17
2.4.1	Processos biológicos	17
2.4.2	Processos físico-químicos	19
2.5	Resíduos com potencial para adsorção/precipitação de fósforo.....	20
2.5.1	Lodo de estação de tratamento de água.....	20
2.5.2	Cascas de ovos de galinha	24
2.6	Adsorção/absorção de fósforo.....	26
2.6.1	Método de equilíbrio em lote	27
2.6.2	Método da coluna de lixiviação	29
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1	Obtenção dos resíduos e da água residuária	30
3.1.1	Lodo da estação de tratamento de água	30
3.1.2	Casca de ovo de galinha	32
3.1.3	Esgoto da estação de tratamento de efluentes.....	33
3.2	Caracterização dos resíduos	33
3.2.1	Massa específica aparente.....	33
3.2.2	Massa específica de partículas.....	34
3.2.3	Análise térmica dos resíduos.....	34
3.2.4	Caracterização física e química	35
3.3	Isotermas de sorção	35
3.4	Colunas de lixiviação e curvas de eluição	36
3.5	Sacos adsorvedores de fósforo (SAP).....	37
3.6	Filtro de escoamento ascendente	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Caracterização dos resíduos	41

4.2	Isotermas de sorção	44
4.2.1	Lodo da estação de tratamento de água	44
4.2.2	Casca triturada de ovo de galinha.....	47
4.3	Curvas de eluição de fósforo	50
4.4	Sacos adsorvedores de fósforo (SAP).....	54
4.5	Colunas de escoamento ascendente.....	57
4.6	Quantificação do fósforo no substrato constituinte das colunas	59
5	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial nos últimos anos vêm deteriorando fontes primordiais de água para o consumo humano, e têm se tornado uma preocupação ambiental mundial. A poluição é promovida principalmente pelo lançamento no ambiente, muitas vezes *in natura*, de águas residuárias geradas tanto pelas indústrias e agroindústrias como pelo esgotamento sanitário em áreas urbanas e rurais. No Brasil, segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), apenas 40% da população possuía sistemas de captação de esgoto em suas residências, sendo o restante disposto diretamente no meio ambiente. Quando lançado no ambiente, sem tratamento adequado, esse efluente disponibiliza matéria orgânica, nutrientes e microrganismos que podem provocar doenças, além da contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas.

As águas residuárias domésticas e agroindustriais apresentam considerável concentração de nutrientes que estimulam a multiplicação das algas e macrófitas no meio aquático. O enriquecimento do corpo hídrico com substâncias essenciais para o desenvolvimento de organismos aquáticos é conhecido como eutrofização (VON SPERLING, 2014). Além de alterar o sabor e o odor da água, algumas algas podem liberar toxinas que causam graves problemas a saúde humana. Essas toxinas são de difícil remoção e podem estar presentes na água, mesmo após tratamento. Isso pode agravar seus efeitos crônicos, reduzindo a qualidade da água e a possibilidade de seu uso pela população.

No Brasil, as estações de tratamento de esgotos não foram projetadas para remoção de nutrientes, sendo que o tratamento terciário ainda é bastante escasso (VON SPERLING, 2014).

Apesar da importância da remoção de fósforo dos efluentes, visando a proteção da qualidade das águas superficiais e do ambiente aquático, ainda não existem padrões para o seu lançamento estabelecidos na legislação brasileira. Em âmbito nacional, a Resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005a) classifica os corpos de água e estabelece os padrões de qualidade dos mesmos, de modo a assegurar seus usos preponderantes, ficando para cada estado, a responsabilidade de estabelecerem padrões de emissões em nível regional. Todavia, apenas os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul apresentaram decretos que limitam o lançamento de fósforo em seus rios, lagos e reservatórios. Assim, como na legislação federal, no estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH n°1 (MINAS GERAIS, 2008), não limita de forma direta, o despejo de efluentes contendo fósforo nos mananciais hídricos superficiais.

Mesmo não havendo restrição legal para a disposição do fósforo no ambiente, com o intuito de minimizar o impacto causado pela carga de fósforo presente no esgoto, diferentes estudos foram implementados visando a remoção desse nutriente dos efluentes, a partir da sua adsorção em resíduos alternativos, comumente descartados pela sociedade (MARONEZE et al., 2014; YUAN; PRATT; BATSTONE; 2012). Dentre os resíduos passíveis de utilização com esse fim, está a casca triturada de ovos de galinha, gerada em larga escala pela avicultura de postura e o lodo proveniente de estações de tratamento de água.

O lodo das estações de tratamento de água (ETAs) representa um grande problema enfrentado pelo setor de saneamento básico do país. A cada 1.000 m³ de água bruta tratada são gerados de 20 a 50 m³ de lodo (CRITTENDEN et al., 2012; VIESSMAN et al., 2011). O lodo é retirado dos tanques de sedimentação e da lavagem dos filtros e sua composição química básica são óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, dependendo do agente de coagulação utilizado no tratamento da água, e as impurezas contidas na água bruta, principalmente argila.

Considerando uma produção em 2014 de 16 bilhões de m³ água tratada, foram gerados, no Brasil, aproximadamente 560 milhões de m³ de lodo, ou seja, mais de 9 vezes o volume liberado com o rompimento da barragem de Fundão, localizada na cidade histórica de Mariana (MG) em 2015. O que mascara o impacto causado pelo lodo de ETA é que ele não é armazenado em barragens, sendo liberado aos poucos, periodicamente, direto no corpo hídrico.

Os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio utilizados no tratamento da água conferem ao lodo de ETAs elevado potencial de utilização na remoção de fósforo de efluentes.

Com relação aos ovos de galinha, as cascas representam 11% de sua massa total, o que parece pouco, mas considerando que em 2015, foram produzidos cerca de 39,5 bilhões de unidades de ovos, 274 mil toneladas de cascas foram descartadas diretamente no ambiente. A casca é rica em carbonato de cálcio, que além de ser utilizada como corretivo do pH de solos ácidos, pode ser útil na adsorção/precipitação de fósforo presentes em águas residuárias. Apesar disso, não se encontra disponível na literatura brasileira, até o momento, pesquisas direcionadas à utilização das mesmas no tratamento de águas residuárias ricas em fósforo.

Outro fator importante a ser relatado, é que, uma vez que o fósforo seja adsorvido/precipitado por esses resíduos alternativos, esse material pode retornar à agricultura como fertilizante, substituindo, ao menos parcialmente, a aplicação de fertilizantes fosfatados industriais, muitas vezes importados.

Em um documento publicado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (OHIO, 2013), foram estimados valores entre US\$ 50,00 a US\$ 212,00 para remoção de cada

kg de fósforo total presente nas águas residuárias por técnicas de precipitação química. Essa variação nos valores está diretamente relacionada com o processo de tratamento utilizado. Em um cálculo rápido, a partir do valor médio disponibilizado pela agência americana, é possível simular, por exemplo, o aporte financeiro necessário para a remoção de 50% do fósforo presente no esgoto doméstico gerado pela cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais, com uma população em torno de 1,4 milhão de habitantes, a partir de técnicas de precipitação química. Considerando-se uma contribuição de 180 L de esgoto por habitante por dia, com concentração de fósforo total igual a 14 mg L^{-1} (VON SPERLING, 2014), seriam geradas cerca de 1.288 toneladas de fósforo por ano. Assim, os custos operacionais mínimos de tratamento, de acordo com a agência americana, estariam estimados em um montante de US\$ 84.364.000,00 por ano.

No mesmo viés de raciocínio, se for considerada a possibilidade de reuso dos resíduos enriquecidos com fósforo como fertilizante natural, é possível estimar um valor potencial na ordem de US\$ 644.000,00 por ano, considerando-se a recuperação e a comercialização de 50% das 1.288 toneladas geradas pelos habitantes da referida cidade e preços equivalentes de fosfato de amônio no mercado internacional, que é de US\$ 1.000,00 por tonelada.

Além das estimativas financeiras apresentadas, outro fator difícil de quantificar seria o custo da poluição causada pela eutrofização e suas consequências na qualidade ambiental.

Com base no que foi apresentado, pode-se verificar a possibilidade de aproveitar dois resíduos sólidos (casca triturada de ovo de galinha e lodo de ETA) na remoção de fósforo solúvel de águas residuárias, por precipitação e, ou, adsorção, minimizando-se assim, inúmeros impactos causados pela eutrofização dos corpos hídricos, já que possibilita a remoção de um elemento químico diretamente associado a este fenômeno. Além, é claro, de diminuir os custos com a aquisição de componentes químicos para promover a precipitação desse nutriente, em tratamentos terciários da água residuária.

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo estudar e avaliar o processo de remoção de fósforo, presente no efluente do tratamento biológico, da estação de tratamento de esgoto da Universidade Federal de Lavras, a partir de sua passagem em colunas constituídas por casca triturada de ovo de galinha, e pelo lodo gerado na estação de tratamento de água da mesma universidade.

1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, destaca-se:

- a) Construir e avaliar as isotermas de adsorção/precipitação de fósforo para cada um dos resíduos em estudo;
- b) Estipular os valores dos fatores de retardamento em colunas de lixiviação constituídas por ambos os resíduos;
- c) Definir a capacidade de remoção do fósforo presente no esgoto tratado em pacotes confeccionados com papel filtro (SAP);
- d) Determinar a remoção do fósforo presente em esgoto tratado em colunas de escoamento ascendente constituídas pelos diferentes resíduos;
- e) Avaliar o teor e a disponibilidade do fósforo no substrato formado após a saturação das colunas em que foi aplicado o efluente do tratamento biológico da estação de tratamento de esgoto da UFLA.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Fósforo no meio ambiente

O fósforo é o elemento químico indispensável para o desenvolvimento dos seres vivos, tanto animal quanto vegetal, nos ecossistemas. Esse elemento pode ser encontrado no meio ambiente formando diferentes moléculas nas suas formas orgânicas e inorgânicas. A fase inorgânica é constituída, principalmente, por ortofosfatos e polifosfatos. Os ortofosfatos, por serem moléculas mais simples, estão diretamente disponíveis para o metabolismo microbiano sem a necessidade de conversões químicas. Os polifosfatos e os fosfatos orgânicos são moléculas mais complexas que, por reações bioquímicas, são convertidas a ortofosfatos para serem assimilados pelos organismos (METCALF; EDDY; TCHOBANOGLOUS, 2010; VON SPERLING, 2014).

O fósforo presente no meio ambiente tem origem em fontes naturais e antrópicas. As fontes naturais são provenientes dos minerais primários de rochas da bacia de drenagem e do fósforo resultante da decomposição da matéria orgânica no meio. Já entre as fontes antropogênicas, pode-se destacar os fertilizantes fosfatados e efluentes produzidos pelos setores industriais, agroindustriais, além do esgoto sanitário (MATOS, 2010).

2.2 Fósforo no esgoto sanitário

No esgoto sanitário, o fósforo é encontrado na forma de ortofosfatos, que podem ser provenientes, principalmente, em tese, pela grande quantidade de detergentes sintéticos utilizados nas residências e indústrias (ROUT, BHUNIA; DASH, 2014; VANN HANDELL, 2009). Na Tabela 1 podem ser observadas as concentrações das frações orgânicas e inorgânicas do fósforo presentes no esgoto sanitário.

Tabela 1 - Concentrações de fósforo em esgoto doméstico bruto.

Fósforo	Concentração	Concentração	Concentração média
	mínima	máxima	
	(mg L ⁻¹)		
Total	4,0	15,0	9,5
Orgânico	1,0	5,0	3,0
Inorgânico	3,0	10,0	6,5

Fonte: Adaptado de Metcalf; Eddy; Tchobanoglous (2010); Von Sperling (2014).

O fósforo total corresponde à soma do conteúdo de fósforo dissolvido, não disponível e incorporado aos microrganismos. O fósforo solúvel chega à água na forma de íons inorgânicos (PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) e assume diferentes formas, em função do pH do meio, como pode ser visualizado na Tabela 2. As diferentes formas de fósforo são importantes, sendo a parcela solúvel a que está disponível diretamente para ser metabolizado por plantas, algas e microrganismos.

Tabela 2 - Concentração das diferentes formas de fósforo de acordo com o pH da solução.

pH	H_3PO_4 (%)	H_2PO_4^- (%)	HPO_4^{2-} (%)	PO_4^{3-} (%)
4,0	0,9	99,0	0,2	7×10^{-10}
5,0	0,1	98,0	2,0	7×10^{-8}
6,0	8×10^{-3}	82,0	18,0	6×10^{-6}
7,0	3×10^{-4}	33,0	67,0	2×10^{-4}
8,0	4×10^{-6}	3,0	97,0	2×10^{-3}
9,0	5×10^{-8}	0,50	99,5	4×10^{-2}

Fonte: Adaptado de Chao (2006).

As concentrações de fósforo nos esgotos sanitários variam de acordo com os aspectos nutricionais, urbanização e grau de desenvolvimento industrial, apresentando valores entre 6,0 e 10,0 mg L⁻¹, no Brasil, e da ordem de 15 mg L⁻¹, em países desenvolvidos (METCALF; EDDY; TCHOBANOGLIOUS, 2010; VON SPERLING, 2014). Os maiores valores das concentrações de fósforo apresentados fora do país justificam-se pelo uso bastante difundido de detergentes domésticos, a base de fosfatos, cujo uso foi limitado no Brasil, pela Resolução CONAMA n° 359 (BRASIL, 2005b). Tal resolução dispõe sobre a regulamentação do teor de

fósforo em detergentes em pó para uso em todo território nacional, ficando limitado o uso dos polifosfatos na fabricação de detergentes. Visou-se, desta forma, a redução do eventual lançamento de fósforo por estas fontes e, conseqüentemente, minimização do seu aporte aos corpos de água.

Em um estudo recente, De Quevedo e Paganini (2016) verificaram que a contribuição atual dos detergentes no esgoto doméstico está em torno de apenas 0,17% da concentração de fósforo total do efluente, sendo este um reflexo da legislação implementada em 2005.

2.3 Legislação ambiental no que se refere ao fósforo

Embora a remoção de fósforo dos efluentes seja essencial para a proteção da qualidade das águas superficiais e do ambiente aquático, ainda não existem padrões de seu lançamento estabelecidos na legislação brasileira. Em âmbito nacional, existe somente a Resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005a), que classifica os corpos de água e estabelece os padrões de qualidade dos mesmos, de modo a assegurar seus usos preponderantes (Tabela 3), ficando para cada estado, a responsabilidade de estabelecerem padrões de emissões em nível regional.

Tabela 3 - Concentração máxima de fósforo total nas águas doces superficiais de acordo com a classe do curso hídrico.

Classe do curso hídrico	Concentração de Fósforo total (mg L ⁻¹)		
	Ambiente lântico	Ambiente Intermediário	Ambiente Lótico
1	0,020	0,025	0,1
2	0,03	0,05	0,1
3	0,05	0,075	0,15

Fonte: Adaptado Brasil (2005a).

Apesar da gravidade da situação de eutrofização dos recursos hídricos brasileiros, a maioria dos estados não possui legislação para controle do lançamento de fósforo. Apenas os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul apresentam decretos que limitam o lançamento de fósforo em seus rios, lagos e reservatórios.

Em Santa Catarina, na Lei n° 5.793, de 15 de outubro 1980, e pelo Decreto n° 14.250, de 05 de junho de 1981, foi definido, no artigo 19°, os padrões de emissão de efluentes líquidos, item VIII, que nos lançamentos em trecho de corpos d'água, contribuintes de lagoas, lagunas e

estuários, serão observados os limites máximos de fósforo total de 1,0 mg L⁻¹ (SANTA CATARINA, 1980; 1981).

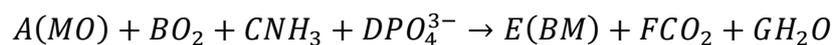
Já no Rio Grande do Sul, a resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 128, estabeleceu concentrações de fósforo nos efluentes para lançamento em corpos d'água, que variam de 1,0 a 4,0 mg L⁻¹, dependendo da vazão de lançamento, ou eficiência mínima de remoção de 75% (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

2.4 Técnicas de remoção de fósforo de águas residuárias

Nos sistemas de tratamento de esgoto, a retirada do fósforo do efluente é classificada como tratamento terciário, que, no Brasil, ainda é um sistema escasso. Boa parte do fósforo presente no esgoto encontra-se na forma solúvel, portanto, a sua remoção se dá por técnicas por meio das quais há sua transferência para uma fração sólida, com posterior remoção em unidades de separação sólido-líquido. Dentre as técnicas de remoção do fósforo utilizadas destacam-se a remoção por processos biológicos (PRATT et al. 2012; VANN HANDELL, 2009; YUAN; PRATT; BATSTONE, 2012; YADAV; PRUTHI; KUMAR, 2016, ZUTHI et al., 2013), processos físico-químicos (ALLEONI, 2009; MARONEZE et al., 2014; MELO, 2009; PARK et al., 2016; RITTMANN et al., 2011) ou pela combinação dos dois (PRATT et al., 2012).

2.4.1 Processos biológicos

Quanto ao processo biológico de remoção, o fósforo dissolvido no efluente é assimilado por microrganismos e convertido em biomassa microbiana, ou seja, novas células são produzidas de acordo com Metcalf, Eddy e Tchobanoglous (2010) pela reação apresentada a seguir: .



em que:

MO – Matéria orgânica;

BM – Biomassa microbiana;

A, B, C, D, E, F e G – Coeficientes estequiométricos da reação.

Como pode ser observado na reação acima, amônia (NH_3), fosfato (PO_4^{3-}) e oxigênio (O_2) são moléculas geralmente utilizadas para representar a conversão do material orgânico em produtos finais simples como oxigênio, água e biomassa microbiana. Exclusivamente para remoção de fósforo, alguns processos biológicos são configurados para estimular o crescimento de microrganismos específicos, que tenham a capacidade de fixar e armazenar grandes quantidades desse elemento químico em sua forma inorgânica. Após assimilar o nutriente dissolvido no meio, a biomassa produzida, por apresentar massa específica maior que a da água, sedimenta, formando o lodo das estações de tratamento de efluentes (METCALF; EDDY; TCHOBANOGLIOUS, 2010; VIESSMAN et al., 2011).

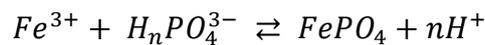
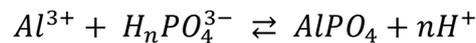
Dentre os sistemas biológicos utilizados no tratamento de águas residuárias, destacam-se os sistemas de lodos ativados, reatores UASB, lagoas de estabilização naturais e aeradas e filtros biológicos percoladores. Todos os sistemas citados, com exceção das lagoas de estabilização, permitem certa flexibilidade de aplicação, em função da potencialização dos seus resultados quanto a remoção de matéria orgânica, e geram um efluente de qualidade mesmo com necessidade de pouco requisito de área para o tratamento. No entanto, nenhum desses sistemas apresenta reduções satisfatórias na concentração de fósforo na água residuária (VON SPERLING, 2014).

Atualmente, uma opção econômica e ambientalmente sustentável para a remoção de fósforo, e que vem sendo cada vez mais usada, é a remoção de fósforo via processos biológicos aprimorados, do inglês *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (EPBR). O bom funcionamento desse sistema depende do comportamento dos microrganismos acumuladores de fósforo (*phosphorus accumulating organisms* - PAOs). Esses microrganismos conseguem armazenar grandes quantidades de P dentro de suas células, proporcionando a remoção desse elemento químico da água residuária (NIELSEN et al., 2010; YADAV; PRUTHI; KUMAR, 2016; ZHENG et al., 2014; ZUTHI et al., 2013). Dentre as principais vantagens na utilização desse método, destaca-se a redução nos custos com reagentes químicos e menor volume de lodo produzido, quando comparado ao processo de precipitação química (METCALF; EDDY; TCHOBANOGLIOUS, 2010; VIESSMAN et al., 2011).

2.4.2 Processos físico-químicos

Os tratamentos físico-químicos são geralmente processos auxiliares ao tratamento biológico, quando as concentrações remanescentes de fósforo são maiores que os limites legais estabelecidos para lançamento em corpos receptores, ou ainda apresentam elevado potencial poluidor e de alteração da qualidade do curso d'água. Nesse caso, a remoção do P dissolvido do efluente ocorre por precipitação química ou por adsorção em resíduos sólidos (CRITTENDEN et al., 2012; VIESSMAN et al., 2011).

De acordo com Metcalf, Eddy e Tchobanoglous (2010), a precipitação química envolve a adição de coagulantes, normalmente sais de alumínio, ferro (reações abaixo) ou pela adição de cal.



Os coagulantes utilizados a partir das ligações químicas formadas alteram o tamanho das partículas sólidas de forma a facilitar sua remoção via sedimentação e filtração. Diversos fatores influenciam na adsorção e na precipitação do fósforo, destacando-se a concentração de fósforo no meio, a concentração de sólidos, o pH e a alcalinidade da água residuária (METCALF; EDDY; TCHOBANOGLIOUS, 2010; VIESSMAN et al., 2011).

A eficiência na remoção de fósforo por precipitação química a partir de sais de ferro e alumínio pode chegar a 95% na concentração inicial desse elemento químico no efluente. No entanto, algumas desvantagens dificultam o uso de tal tecnologia em sistemas de tratamentos de esgoto, dentre elas, o custo operacional relativamente elevado, devido aos gastos com a aquisição desses produtos químicos, e o grande volume de lodo gerado, que deve ser destinado corretamente no ambiente.

Com relação à cal, além de apresentar o mesmo problema de aumento de produção de lodo na estação, apresenta menor eficiência de remoção de fósforo quando comparado aos sais de ferro (METCALF; EDDY; TCHOBANOGLIOUS, 2010).

2.5 Resíduos com potencial para adsorção/precipitação de fósforo

Diferentes resíduos têm sido utilizados para promover, experimentalmente, a remoção de fósforo presente nos esgotos. Dentre estes se destacam o lodo de estações de tratamento de água (BAL KRISHNA; ARYAL; JANSEN, 2016; DASSANAYAKE et al., 2016) e resíduos ricos em carbonato de cálcio, como conchas de ostras e mexilhões (ROMAR-GASALLA et al., 2016)

No presente trabalho, dar-se-á ênfase ao lodo de ETA e às cascas trituradas de ovos de galinha.

2.5.1 Lodo de estação de tratamento de água

O lodo gerado nas estações de tratamento de água (ETAs) é formado no floculador, tanque de decantação e filtros de areia, e sua composição química básica são as impurezas presentes na água bruta e os sais utilizados no tratamento, principalmente os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Devido às características, o lodo tem sua disposição final considerada sério problema ambiental, pois na maioria das vezes retorna, sem tratamento, ao manancial superficial (CERQUEIRA et al., 2014).

No Brasil, o lodo de ETAs vem sendo comumente lançado no mesmo corpo hídrico, a jusante do ponto de captação de água para abastecimento público. No entanto, devido às exigências crescentes na legislação ambiental, notadamente naquelas que se referem à proteção e preservação dos recursos hídricos, pesquisas estão sendo desenvolvidas com o intuito de encontrar alternativas adequadas para a destinação final desse resíduo (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013; PINHEIRO, ESTEVÃO; SOUZA, 2014).

A quantidade produzida e as características do lodo variam conforme o período do ano (seco ou chuvoso), a qualidade da água bruta, dos coagulantes utilizados, fatores operacionais, gerenciamento do processo de tratamento, métodos de operação do sistema, periodicidade de limpeza dos decantadores e filtros, dosagem dos produtos químicos utilizados, o uso e a ocupação do solo da área da bacia hidrográfica e o do regime pluvial (BENLALLA et al., 2015; PINHEIRO; ESTEVÃO; SOUZA, 2014).

De acordo com Crittenden et al. (2012), cerca de 3 a 5% do volume da água bruta que entra na estação de tratamento de água convencional, pode terminar como resíduos sólidos, semissólidos e, ou, líquidos, ou seja, em lodo. A produção de lodo também pode ser estimada

pelo tipo de coagulante químico utilizado na estação de tratamento, conforme pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores típicos utilizados para estimar as quantidades de lodo resultantes da adição de produtos químicos em estações de tratamento de água.

Coagulante químico	Valor	Unidade
Sulfato de Alumínio [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$]	0,26	kg de lodo seco por kg de coagulante
Sulfato de Ferro [$Fe_2(SO_4)_3$]	0,53	
Cloreto férrico ($FeCl_3$)	0,66	
Ca^{2+} expresso como ($CaCO_3$)	2,00	kg de lodo seco por kg de Ca^{2+} removido

Fonte: Adaptado de Viessman et al. (2011); Crittenden et al. (2012).

Além dessas estimativas, existem diferentes equações para se estimar a quantidade de lodo produzido pelos diferentes coagulantes utilizados nas ETAs (Equações 1 a 5) (KAWAMURA, 2000; LIBÂNIO, 2008).

$$P = 1,5T + KD \quad (1)$$

$$P = 1,2T + 0,07C + kD + A \quad (2)$$

$$P = kD + 1,5T + A \quad (3)$$

$$P = 0,2C + 1,3T + kD \quad (4)$$

$$P = 2,88D + SS + A \quad (5)$$

em que:

P – Estimativa da produção de sólidos em matéria seca ($g\ m^{-3}$ de água tratada);

T – Turbidez da água bruta (uT);

D – Dosagem do coagulante ($mg\ L^{-1}$);

A – Outros aditivos, como carvão ativado em pó e polímero ($mg\ L^{-1}$);

C – Cor da água bruta (uH);

k – Relação estequiométrica na formação do precipitado de hidróxido de sódio;

SS – Sólidos suspensos ($mg\ L^{-1}$).

Os valores para a relação estequiométrica k variam de acordo com o tipo de coagulante e, de acordo com Reali (1999) são:

$k = 0,23$ a $0,26$ para o sulfato de alumínio;

$k = 0,54$ para sulfato férrico;

$k = 0,66$ para o cloreto férrico anidro;

$k = 0,4$ para o cloreto férrico hidratado.

Para a região metropolitana de São Paulo, Januário e Ferreira Filho (2007) obtiveram valores de produção de lodo numa faixa de $9,7$ a $59,7 \text{ g m}^{-3}$ de água tratada, sendo os menores valores obtidos em ETAs que trataram águas de melhor qualidade. Em 2014, foram disponibilizados 16 bilhões de m^3 de água potável para a população brasileira, portanto, considerando o valor máximo para a produção de lodo encontrado pelos autores, seriam gerados cerca de 1,0 milhão de toneladas de lodo, que são descartados diretamente no meio ambiente.

Rodrigues et al. (2015) estimou a produção média de $375,2 \text{ m}^3$ de lodo por mês, o que daria, em média, 15 kg mês^{-1} de lodo seco na ETA da UFLA, para uma produção mensal média de 15.286 m^3 de água tratada.

O lodo é constituído por sólidos e precipitados químicos, constituindo uma massa de partículas orgânicas e inorgânicas, densa e viscosa. Esse material é retirado do processo de limpeza das impurezas dos filtros e dos decantadores das estações de tratamento de água. Tais impurezas presentes no lodo são decorrentes, principalmente, do solo presente na bacia de captação da água e de atividades poluidoras ativas inseridas na área de influência.

A composição química do lodo é dada por uma mistura complexa e bem diversificada, que contém além dos polímeros e produtos químicos utilizados no tratamento da água, resíduos sólidos orgânicos e inorgânicos presentes nas águas brutas, tais como argila, silte e areia, contaminantes emergentes, fármacos e produtos de higiene pessoal; além de microrganismos, como as algas, bactérias e vírus. Dentre os fármacos, já foram relatados, antiemético domperidona, antibióticos claritromicina e metronidazol, antiepiléptico lamoprigina, anti-hipertensivos clortalidona e propranolol, os antidepressivos azatioprina, amitriptilina e carbamazepina (CERQUEIRA et al., 2014; PEYSSON; VULLIET, 2013).

Do ponto de vista ambiental, o lodo de ETA é classificado como resíduo Classe IIA (ABNT, 2012), ou seja, resíduo não perigoso não inerte. Os resíduos gerados pelas ETAs apresentam grande potencial de poluição e contaminação, pois apresentam concentrações consideráveis de uma gama de elementos químicos (Tabela 5) que, quando dispostos de forma inadequada, podem gerar impactos de ordem ambiental e social.

Tabela 5 - Elementos químicos encontrados em lodo de ETA.

Elemento químico	Faixa de concentração (g kg ⁻¹)
Al	27,0 – 144,0
Ba	0,49 - 0,109
Ca	9,1
Fe	7,49 – 320,00
Mg	2,28
Mn	0,649 - 1,086
K	0,115
Na	1,6
Cd	0,005 - 0,25
Cr	0,002 - 0,076
Cu	0,017 - 0,069
Ni	0,015 - 0,0376
Pb	0,029 - 0,036
Zn	0,144 - 0,080

Fonte: Adaptado de Bittencourt et al. (2012), Bal Krishna, Aryal e Jansen (2016), Benlalla et al. (2015), Chen, Ma e Dai (2010), Putra e Tanaka (2011).

Dessa forma, torna-se importante a utilização adequada deste resíduo com vistas a reduzir os impactos ambientais causados pela sua disposição no meio ambiente. De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, pode-se verificar que o lodo apresenta alta concentração de compostos de ferro e alumínio em sua composição. Tal característica pode conferir a esse material, elevado potencial de utilização na remoção de fósforo de efluentes. Outro fator importante a ser relatado é que, uma vez que o fósforo é adsorvido/precipitado por esses resíduos alternativos, esse material pode retornar à agricultura como fertilizante, substituindo, ao menos parcialmente, a aplicação de fertilizantes fosfatados industriais, muitas vezes importados.

2.5.2 Cascas de ovos de galinha

Os ovos de galinha se constituem como uma fonte alimentar, composta por proteínas, lipídios, vitaminas e minerais essenciais para saúde, e está presente nas refeições de grande parte dos brasileiros, independente do seu poder aquisitivo. Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a produção de ovos no Brasil foi a sexta maior do mundo, em 2014, sendo superada apenas por México, Japão, Índia, Estados Unidos e China (FAO, 2014) (Tabela 6).

Em 2015, foram produzidas no Brasil um pouco mais de 39,5 bilhões de unidades de ovos, levando-se em consideração apenas as granjas com um número maior ou igual a 10.000 aves. O estado de São Paulo foi o maior produtor, representando 34,1% da produção nacional, seguido por Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Espírito Santo, Mato Grosso, Pernambuco, Rio Grande do Sul, Paraná, Ceará e Goiás.

As partes consumidas do ovo são a clara e a gema, sendo a casca descartada como resíduo sólido no ambiente. Cada ovo possui de 53,0 a 73,0 g e cerca de 11,0% deste valor corresponde à massa da casca (SOARES, QUINA; QUINTA-FERREIRA, 2013). Pode-se concluir que em 2015, foram descartadas 274 mil toneladas de cascas no ambiente, considerando uma massa média de 63,0 g para cada ovo.

Tabela 6 - Apresentação dos cinco países maiores produtores mundiais de ovos de galinha, em 2014.

País	Produção (milhões de toneladas)
China	29,4
EUA	5,97
Índia	3,96
México	2,57
Japão	2,51
Brasil	2,48
Total	46,9

Fonte: Adaptado de Fao (2014).

Com o avanço das técnicas de produção de alimentos, as granjas produtoras de ovos já distribuem, separadamente, as claras das gemas, para seus respectivos consumidores. Esse processo de industrialização proporciona vantagens econômicas com a extensão da vida útil do

produto, além de facilidades no transporte e na conservação do alimento. Porém, são geradas, de forma concentrada, quantidades consideráveis de cascas de ovos, sendo estas, descartadas sem nenhum aproveitamento no meio ambiente.

No Brasil, ainda não existem estatísticas de quanto é enviado para as indústrias de beneficiamento da casca de ovo, diferente do que ocorre em alguns países da União Europeia. Em 2014, foram produzidos cerca de 10,6 milhões de toneladas neste bloco econômico e 30% da produção foi direcionada para as indústrias de beneficiamento de ovo (FAO, 2014). Portanto, considerando a porcentagem de casca em cada ovo, citada anteriormente, foram produzidas 350 mil toneladas de casca nos países da União Europeia. Considerando ainda que todos os países listados na Tabela 6 recuperassem 50% das cascas de ovos produzidas, seriam gerados 2,6 milhões de toneladas de casca de ovo.

A casca apresenta em sua composição química, uma série de componentes químicos essenciais em termos de fertilizantes agrícolas. Dentre os quais se destaca o carbonato de cálcio, representando de 90 a 95% da composição química da casca (ERGULER, 2015; MARKOVSKI et al., 2014; MEZENNER; BENSMAILI, 2009; PARK et al., 2007; SOARES; QUINA; QUINTA-FERREIRA, 2015). O carbonato de cálcio, além de fonte de cálcio para as plantas, pode ser utilizado na correção do pH de solos ácidos (NOVAIS, 2007). O carbonato de cálcio confere à casca, a capacidade de remoção de outros elementos químicos, decorrente da formação de sais de baixa solubilidade com o carbonato, dentre os quais estão os metais pesados e o fósforo. Vários são os estudos publicados na literatura estrangeira, que indicam a possibilidade da sua utilização em sistemas nos quais se requer a remoção por precipitação/adsorção de diferentes metais pesados (AHMAD et al., 2012; CHOI; LEE, 2015; ERGULER, 2015; HO et al., 2014; PETTINATO et al., 2015; SOARES; QUINA; QUINTA-FERREIRA, 2015; VIJAYARAGHAVAN; JOSHI, 2013; YEDDOU; BENSMAILI, 2007; ZHANG et al., 2011).

Soares, Quina e Quinta-Ferreira (2015), ao verificarem a capacidade da casca triturada de ovo em imobilizar dois metais pesados (Pb e Zn) de solos ácidos contaminados por atividades mineradoras, concluíram que as cascas aumentaram o pH do solo para valores maiores que 6, o que reduziu a mobilidade dos referidos metais em mais de 95%.

Diferente do que acontece com os metais pesados, pouco se encontra na literatura nacional e internacional, sobre a utilização de apenas a casca triturada de ovo na adsorção de fósforo em efluentes, nos quais sua concentração seja alta. Mezenner e Bensmaili (2009) utilizaram um composto derivado da adsorção de ferro em cascas trituradas de ovo, denominado

pelos autores como *iron hydroxide-eggshell*, para remoção de fósforo de efluentes. Os autores avaliaram a capacidade de adsorção/precipitação de fósforo por meio das isothermas de Langmuir e Freundlich e concluíram que casca triturada de ovo pode ser utilizada como um adsorvente/agente de precipitação na remoção de fósforo das águas residuárias.

Oliveira et al. (2015) avaliaram o efeito da casca triturada de ovo calcinada no processo de adsorção/precipitação de fósforo. A calcinação é um processo no qual a casca passa pela carbonização sob temperatura de 900 °C, sendo todo o carbonato de cálcio (CaCO_3) convertido a óxido de cálcio (CaO). Os autores concluíram que a casca triturada de ovo calcinada, demonstrou ser eficaz na redução da concentração de fósforo presente em soluções preparadas em laboratório. Essa capacidade de remoção (precipitação) é decorrente da formação de sais de baixa solubilidade com o óxido de cálcio carbonatado presente no resíduo calcinado.

2.6 Adsorção/absorção de fósforo

A adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da retenção de moléculas dissolvidas na fase líquida na superfície de um sólido. O material sólido capaz de adsorver é denominado adsorvente, enquanto o soluto, neste caso o fosfato, é denominado adsorvato. A absorção, por sua vez, é um fenômeno de retenção decorrente da ação de forças capilares, não estando associado à ação de mecanismos de interação físico-química com a superfície dos colóides. O adsorvente, para cumprir sua função, deverá por essa razão, ser poroso, o que permite que ocorra a difusão do adsorvato em seu interior (ALLEONI, 2009; BARROW, 2008; NOVAIS, 2007).

Além da adsorção e da absorção, o fósforo pode ser removido do meio da formação de precipitados insolúveis, a partir de ligações químicas com pares iônicos presentes nos resíduos. Dessa forma, é comum se encontrar, na literatura, o termo sorção de fósforo referindo-se aos três processos: adsorção, absorção e precipitação (ALLEONI, 2009; NOVAIS, 2007).

Normalmente, o estudo da sorção de fósforo em resíduos sólidos tem como objetivo a separação desse elemento químico do efluente e, se possível, a reutilização do substrato formado na suplementação de fertilizantes químicos utilizados na agricultura. Duas metodologias são comumente utilizadas para o estudo da sorção de fósforo em resíduos sólidos que são: método de equilíbrio em lote e o método da coluna de lixiviação ou de deslocamento de miscível (ALLEONI, 2009).

2.6.1 Método de equilíbrio em lote

O método de equilíbrio em lote tem sido amplamente utilizado em estudos nos quais se pretende determinar a capacidade de sorção de fósforo, seja em solos ou em resíduos orgânicos. Soluções de fósforo preparadas com reagentes padrões são colocadas em contato com uma massa conhecida do resíduo. Em seguida, os frascos são agitados por um determinado período de tempo, o material nele contido é, então, centrifugado, sendo determinada a concentração de fósforo no sobrenadante (solução em equilíbrio). A partir dos valores de concentração na solução em equilíbrio, pode-se calcular a concentração sorvida (adsorvida à massa adicionada ou precipitada), sendo ajustados modelos matemáticos denominados ‘isotermas de sorção’ aos dados obtidos de concentração na fase sólida em função da concentração na fase.

As isotermas de sorção não fornecem informações sobre os mecanismos das reações envolvidas, embora forneçam parâmetros como a capacidade máxima de sorção e a energia de ligação que possam ser relacionadas com propriedades dos adsorventes (ROUT; BHUNIA; DASH, 2014).

A reação a seguir descreve a relação entre a concentração de fósforo em solução e, especificamente, a superfície de adsorção do resíduo.



em que:

S_d – Superfície do resíduo com superfície de ligações disponíveis;

A – Concentração de fósforo na solução;

$S.A$ – Ligação entre fósforo e a superfície do resíduo.

Os modelos de Freundlich e de Langmuir têm sido frequentemente utilizados em estudos de sorção de fósforo, a partir de resíduos descartados, em diferentes áreas, como indústrias de siderurgia (MATOS et al., 2010; PARK et al., 2016), sistemas de tratamento de água (BAL KRISHNA; ARYAL; JANSEN, 2016; DASSANAYAKE et al., 2016; WANG et al., 2016) e agroindústria (ROMAR-GASALLA et al., 2016).

Dentre os dois modelos matemáticos citados anteriormente, a isoterma de Langmuir tem sido mais utilizada em estudos de adsorção de fósforo em solos porque possibilita obtenção da capacidade máxima de adsorção de fósforo pelo resíduo (S_m) e da constante ‘ k ’, relacionada à energia de ligação desse elemento químico ao resíduo, como é apresentado pela Equação 6).

$$S = \frac{S_m \times k \times C_e}{1 + (k \times C_e)} \quad (6)$$

em que:

S - quantidade de Fósforo adsorvido/precipitado em mg g⁻¹ de resíduo;

S_m- capacidade máxima de adsorção/precipitação, mg g⁻¹;

k - coeficiente relacionado à energia de ligação, L mg⁻¹,

C_e - concentração de Fósforo na solução de equilíbrio, mg L⁻¹.

O uso da equação de Langmuir deve ser feito, no entanto, com cautela, tendo em vista que depende de algumas derivações matemáticas e sendo admitidas algumas condições de contorno, que são o da energia de adsorção ser constante, e máxima adsorção possível ocorrer em uma camada monomolecular na superfície do resíduo (BARROW, 2008).

Dessa forma, para um sistema complexo e heterogêneo, como a maioria dos resíduos sólidos, esses postulados não são fielmente atendidos, pois os sítios de adsorção não são uniformes e os íons fosfato PO₄³⁻ em altas concentrações podem precipitar com outros íons presentes em solução (OLIVEIRA et al., 2014).

Diferentemente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich (Equação 7) é empírico, e baseia-se na adsorção em multicamadas e tem sido amplamente utilizado para descrever a adsorção onde os postulados estabelecidos pelo modelo de Langmuir não são atendidos.

$$S = k_F C_e^{(n)} \quad (7)$$

em que:

k_F - coeficiente de adsorção de Freundlich (L mg⁻¹);

C_e - concentração de fósforo na solução de equilíbrio (mg L⁻¹);

n – Coeficiente de intensidade da adsorção, adimensional.

A isoterma de Freundlich prevê a distribuição potencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, além disso, os mesmos dados utilizados para o ajustamento da equação de Langmuir podem ser submetidos ao ajuste da equação de Freundlich.

2.6.2 Método da coluna de lixiviação

No método da coluna de lixiviação, a solução contendo o elemento químico a ser estudado é aplicada sobre uma coluna constituída pelo resíduo, sendo o efluente coletado para análise das concentrações na solução eluente.

Usualmente, é calculado o fator de retardamento que expressa a capacidade de um meio poroso em reter um soluto, durante um processo de escoamento de uma solução. Esse termo pode ser estimado, preliminarmente, como sendo o corresponde ao número de volume de poros de efluente no qual a concentração de soluto é igual a 50% da sua concentração na solução aplicada (VAN GENUCHTEN; WIERENGA, 1986). Definindo-se volume de poros como sendo o volume da coluna ocupado, exclusivamente, pelos poros do material que a constitui.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção dos resíduos e da água residuária

3.1.1 Lodo da estação de tratamento de água

O lodo utilizado nesta pesquisa foi obtido a partir do desaguamento, em leitos de secagem do efluente proveniente da limpeza dos filtros e do decantador da estação de tratamento de água da Universidade Federal de Lavras. A estação é classificada como estação de tratamento convencional, pois, possui o ciclo completo de tratamento composto por captação, pré-oxidação com hipoclorito de cálcio, controle do pH com carbonato de sódio, coagulação com cloreto férrico, floculação, decantação, filtração em areia e carvão ativado e desinfecção com hipoclorito de cálcio.

Primeiramente, o efluente da limpeza dos filtros e dos decantadores foram adensados em um reservatório de fibra de vidro, com capacidade de 15 m³, adaptado com diversas saídas ao longo da sua altura (Figura 1a).

Figura 1 - Tanque de adensamento do efluente da lavagem dos filtros e decantadores da estação de tratamento de água da UFLA (a); leito de secagem do efluente da ETA após adensamento (b); lodo em processo de secagem (c).



Fonte: Do autor (2017).

Após 7 dias de sedimentação das partículas sólidas, o líquido sobrenadante foi retirado a partir das conexões instaladas acima dos 0,5 m de altura e o restante, abaixo de 0,5 m, foi acondicionado em recipientes plásticos de 50 L e transportado para o sistema de desaguoamento em leitos de secagem (Figura 1b).

Após o período de secagem, que durou cerca de 30 dias (Figura 1c), o lodo foi retirado do leito de secagem, triturado em liquidificador e passado em peneira de 0,425 mm de espessura, formando um pó fino, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Lodo da estação de tratamento de água, seco, triturado e homogeneizado após passagem em peneira de 0,425 mm.



Fonte: Do autor (2017).

3.1.2 Casca de ovo de galinha

As cascas de ovos de galinha foram disponibilizadas pelo aviário Santo Antônio (ASADA, 2007), localizado na região sul de Minas Gerais, no município de Nepomuceno. As cascas foram limpas, secas ao ar, trituradas manualmente e, em seguida, tiveram sua granulometria homogeneizada após passagem em peneira de 0,425 mm (Figura 3).

Figura 3 - Casca de ovo de galinha, seca, triturada e homogeneizada após passagem em peneira de 0,425 mm.



Fonte: Do autor (2017).

3.1.3 Esgoto da estação de tratamento de efluentes

O esgoto foi coletado na estação de Tratamento de Esgoto da UFLA (ETE/UFLA) que conta com sistema de tratamento preliminar (grade grossa, grade fina, desarenador e caixa de gordura), tratamento secundário (reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente – UASB e biofiltro aerado submerso – FBAS), e tratamento terciário (filtro de areia, cloração e radiação ultravioleta). As amostras de esgoto para realização dos ensaios experimentais foram coletadas após receberem o tratamento secundário.

3.2 Caracterização dos resíduos

As análises físicas dos resíduos foram realizadas no Laboratório de Geotecnia e Resíduos Sólidos do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras. Foram realizados os ensaios para determinação da massa específica do resíduo (ρ), massa específica das partículas do resíduo (ρ_p) e da porosidade total (α), de acordo com a metodologia descrita em Matos (2012). Já as análises químicas, tanto dos resíduos como do efluente, foram conduzidas no Laboratório de Análise de Águas Residuárias do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária do Departamento de Engenharia da UFLA.

3.2.1 Massa específica aparente

Uma proveta foi preenchida com uma massa conhecida do resíduo seco, simulando-se a formação das colunas. O preenchimento da proveta com cada resíduo foi realizado com auxílio de um funil de haste longa, formando-se camadas de dois centímetros de espessura, que foram compactadas com pequenas batidas do fundo da proveta, em uma superfície de borracha. As camadas foram colocadas sucessivamente até que a coluna de material atingisse a capacidade da proveta. Em seguida, a massa específica do material (aparente) foi obtida utilizando-se a Equação 8.

$$\rho = \frac{ms}{V} \quad (8)$$

em que:

ρ – massa específica aparente (g cm^{-3});

m_s – massa de resíduo seco (g); e

V – volume da proveta (cm^3).

3.2.2 Massa específica de partículas

Foram pesados 20 g de cada um dos resíduos em diferentes balões volumétricos de 50 mL. Em seguida, com auxílio de uma bureta, foram adicionados 20 mL de álcool etílico 45% em cada um dos balões. Os balões foram tampados e deixados em repouso por alguns minutos. Passado o tempo, o volume dos balões foi novamente completado até a marca de 50 mL, sendo o volume adicionado anotado. Em seguida, pequenas batidas foram dadas com o fundo dos balões sobre a bancada e foram deixados em repouso por 10 minutos. Por fim, o volume foi completado novamente até a marca de 50 mL e computado ao volume total. A massa específica das partículas foi obtida utilizando-se a Equação 9.

$$\rho_p = \frac{m_s}{V_b - V_a} \quad (9)$$

em que:

ρ_p – massa específica aparente de partículas (g cm^{-3});

m_s – massa de resíduo seco (g);

V_b – volume do balão volumétrico (cm^3); e

V_a – volume total de álcool utilizado (cm^3).

3.2.3 Análise térmica dos resíduos

Na análise térmica, a perda de massa do material foi avaliada em função do aumento da temperatura. Para essa análise foi utilizada uma balança termogravimétrica da marca SHIMADZU e modelo DTG-60H. A curva obtida da perda de massa em relação ao aumento de temperatura é denominada curva termogravimétrica (TG) ou curvas TG (MELO, 2009).

Para cada um dos resíduos, foi amostrado uma massa de 4,0 mg, pesados com precisão de 0,001 mg. A perda de massa foi monitorada com o aumento da temperatura. Cada amostra

teve sua temperatura elevada a 900 °C, sob razão de aquecimento de 40 °C min⁻¹, com injeção contínua de N₂. As curvas TG foram obtidas plotando-se os valores da perda de massa no eixo das ordenadas e o aumento da temperatura no eixo das abscissas.

3.2.4 Caracterização física e química

A determinação do pH em água (pH_{H₂O}) e em KCl (pH_{KCl}) foi realizada em suspensões preparadas, separadamente, com 10 g de cada resíduo em 25 mL de água deionizada e solução de KCl (1 mol L⁻¹). As suspensões foram misturadas com auxílio de um bastão de vidro e deixadas em repouso por 1 hora. Decorrido esse tempo, no momento da leitura de cada uma das amostras, as suspensões foram agitadas novamente, e imediatamente o eletrodo foi introduzido para leitura do pH.

3.3 Isotermas de sorção

Para obtenção das isotermas de sorção, foi adicionada, separadamente, uma massa de 0,5 g de cada um dos resíduos, em 10 mL de solução de fósforo com diferentes concentrações (10; 20; 30; 40; 50; 100; 200; 400; 600; 800; e 1.000 mg L⁻¹ de P), para abranger as diferentes concentrações de fósforo encontradas no esgoto doméstico e em águas residuárias da agroindústria (MATOS, 2010; VON SPERLING, 2014). As soluções foram preparadas com KH₂PO₄ diluído em água destilada. Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

As suspensões foram colocadas em agitador vertical tipo Wagner, por 24 h, e, posteriormente, centrifugadas a 3.000 rpm, por 10 minutos. O sobrenadante foi coletado para a quantificação da concentração de fósforo na solução de equilíbrio. A concentração de fósforo no sobrenadante foi obtida pelo método fosfo-molibdílico e medição da absorbância em espectrofotômetro (MATOS, 2013).

A quantidade de fósforo adsorvida a cada um dos resíduos, foi considerada como sendo a diferença entre as concentrações iniciais e finais do mesmo elemento químico na solução de equilíbrio, conforme Alleoni (2009).

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foram construídas isotermas de adsorção/precipitação, neste texto denominadas de ‘sorção’. Graficamente, a quantidade de fósforo sorvida foi plotada no eixo das ordenadas e a concentração na solução de equilíbrio no

eixo das abscissas. A partir daí, foram determinados os coeficientes das equações de Langmuir e Freundlich, obtidas a partir das Equações 6 e 7, respectivamente.

As equações relativas para os dois modelos matemáticos de isotermas (Langmuir e Freundlich) foram ajustadas aos dados experimentais. A significância estatística dos coeficientes de correlação das isotermas foi o critério pelo qual os dados foram testados.

3.4 Colunas de lixiviação e curvas de eluição

Para avaliação da capacidade de cada resíduo em adsorver/precipitar o fósforo presente em soluções padrões preparada no laboratório, foi adotada a metodologia de ensaios de mobilidade em colunas de lixiviação, comumente utilizada na área de Ciência do Solo, tal como apresentado por Alleoni (2009).

As colunas de lixiviação foram confeccionadas com tubos de policloreto de vinila (PVC), com diâmetro interno de 0,047 m. Cada coluna foi preenchida com uma camada de resíduo de 0,50 m e foi deixada uma folga 0,050 m para manutenção da carga hidráulica. Cada coluna foi avaliada com um único tipo de resíduo, lodo de ETA ou casca triturada de ovo de galinha.

As paredes internas das colunas receberam uma camada de cola de PVC, sobre a qual foi espalhada uma camada de areia, a fim de diminuir o escoamento preferencial de água pelas paredes internas da coluna. Além disso, na extremidade inferior de cada coluna, foi fixada uma tela de malha fina para evitar a perda de material sólido.

O preenchimento das colunas com cada resíduo foi realizado com auxílio de um funil de haste longa, formando-se camadas de dois centímetros de espessura, que foram compactadas, utilizando-se um disco de menor diâmetro. As camadas foram colocadas sucessivamente até a coluna de material atingir a altura correspondente ao tratamento (MELO, 2009).

Após serem montadas, as colunas de lixiviação foram dispostas para saturação, por capilaridade, por 24 h, em água deionizada promovendo-se, assim, a expulsão de bolhas de ar que podiam obstruir o escoamento da solução aplicada através dos poros.

Após a saturação, as colunas foram fixadas, separadamente, em suporte universal para sua sustentação, com dois frascos de Mariotte posicionados na parte superior de cada coluna. Um dos frascos foi preenchido com água deionizada e o outro com a solução de fósforo com uma concentração de 100 mg L^{-1} , preparadas com KH_2PO_4 (MATOS, 2012).

Para obtenção das curvas de eluição, os efluentes das colunas foram coletados em frascos de numeração sequenciada e volumes conhecidos, para que se pudesse acompanhar a variação da concentração do fósforo e do volume do efluente, até a obtenção de 15 volumes de poros. O volume de poros foi calculado empregando-se a Equação 10.

$$V_p = V \times \alpha = \pi r^2 \times h \times \left(1 - \frac{\rho_r}{\rho_p}\right) \quad (10)$$

em que:

V_p – volume de poros (cm^3);

V – volume da coluna de resíduo (cm^3);

α – porosidade ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$);

r – raio interno da coluna (cm);

h – altura da coluna de resíduos (cm);

ρ_r – massa específica do resíduo (g cm^{-3}); e

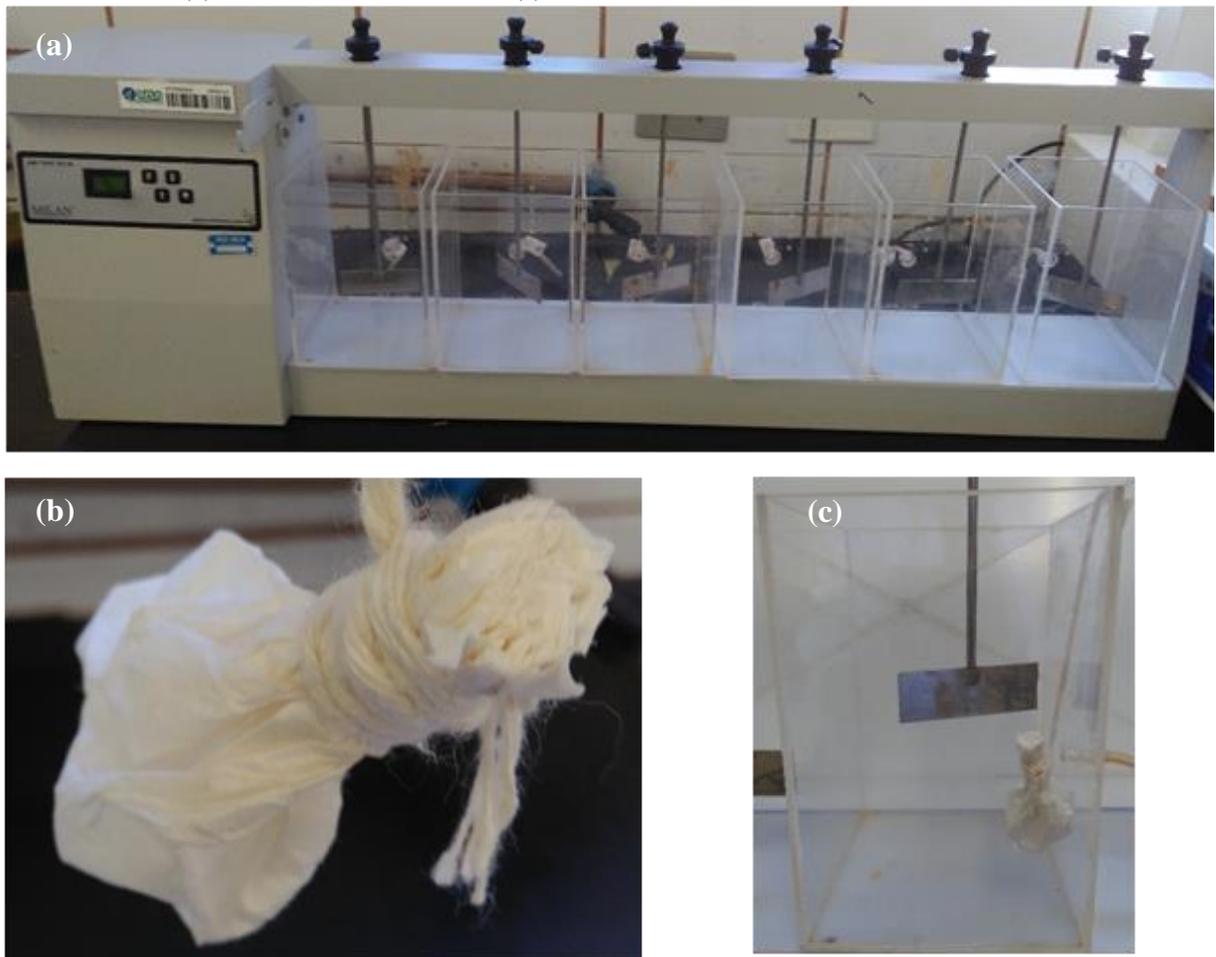
ρ_p – massa específica das partículas do resíduo (g cm^{-3}).

De posse da correlação entre os dados de concentração relativa C/C_0 (relação entre a concentração do fósforo no efluente e a concentração na solução inicial aplicada) e do volume de poros, foi determinado o fator de retardamento (f_r) como sendo o valor de volume de poros no qual a concentração de P no efluente atingir 50% da concentração inicial de P, ou seja, C/C_0 igual a 0,5.

3.5 Sacos adsorvedores de fósforo (SAP)

Os SAPs foram desenvolvidos para se avaliar a capacidade dos resíduos em remover fósforo de soluções contendo P, simulando-se ambientes como os de sistemas dinâmicos em lagoas de tratamento de águas residuárias ou cursos d'água eutrofizados. Para tal, foram realizados ensaios no aparelho JarTest e os SAPs foram fixados nas laterais de cada jarro, conforme apresentado na Figura 4. Os SAPs foram confeccionados com papel de filtro, geralmente utilizados em máquinas de café expresso, e o tamanho de cada um deles foi proporcional ao da massa de resíduo acondicionada.

Figura 4 - Aparelho Jartest utilizado no procedimento experimental (a); saco confeccionado com papel filtro (b); Jarro com sacos fixados (c).



Fonte: Do autor (2017).

Em cada um dos SAPs foram adicionadas diferentes massas dos resíduos, o que correspondeu aos tratamentos de 10 g, 25 g e 50 g do resíduo por litro de solução contendo P. Para simular o movimento da solução e o contato do resíduo com todo o conteúdo do recipiente do Jartest, o equipamento operou sob rotação de 5 rpm. A concentração inicial de P no efluente tratado na estação de tratamento de esgoto da UFLA foi de $9,0 \text{ mg L}^{-1}$. A partir desse valor foi calculada a eficiência de remoção após diferentes períodos de tempo de contato dos SAPs com o efluente.

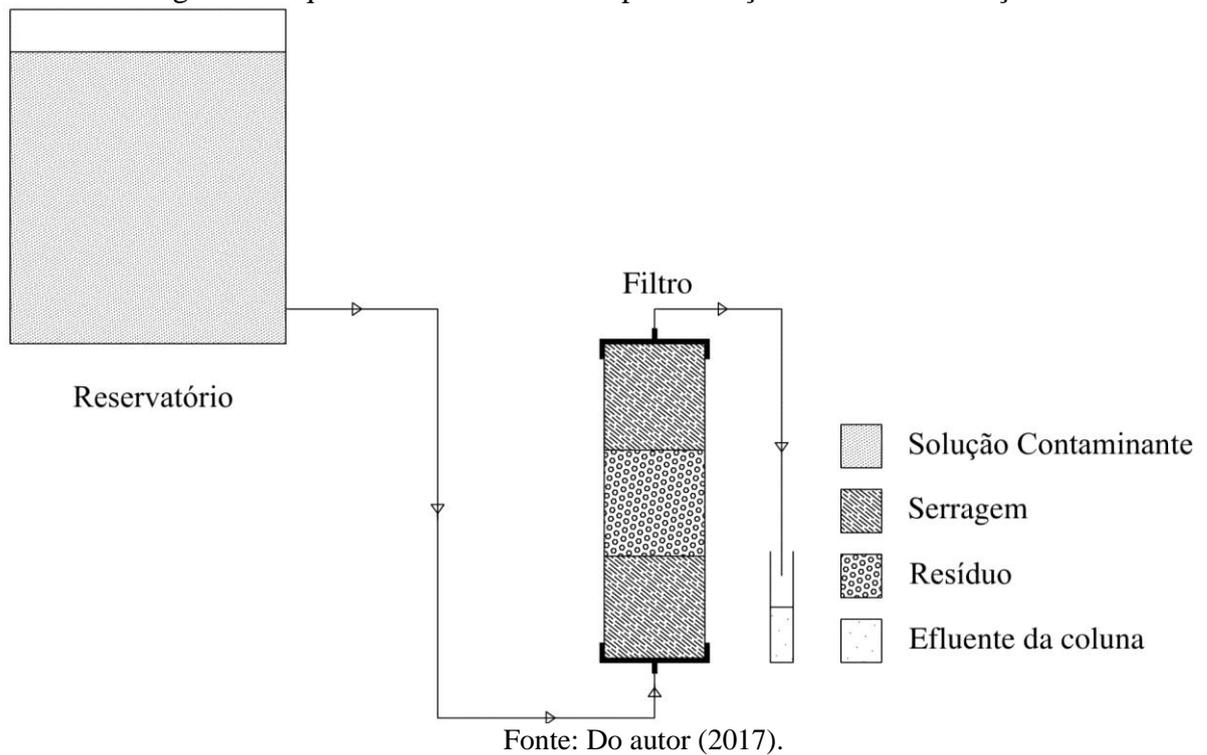
Assim que iniciado o processo, foram coletadas amostras de 1,0 mL da solução para avaliação da eficiência dos resíduos na remoção de P, considerando-se diferentes tempos de contato resíduo-solução: 4, 8, 24, 36, 48, 72, 96 e 120 h. As amostras foram conduzidas para análise de fósforo solúvel (ortofosfato), pelo método Fosfomolibdílico e medição da absorbância em espectrofotômetro, segundo metodologia apresentada por Matos (2012). Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

3.6 Filtro de escoamento ascendente

O filtro foi confeccionado com tubo de acrílico, com diâmetro interno de 0,047 m e 0,15 m comprimento. Nas suas extremidades foram acoplados tampões adaptados com um orifício cada de 10 mm de diâmetro para a entrada e saída do efluente. Em seguida, o filtro foi fixado em suporte universal e seu preenchimento foi realizado com o auxílio de um funil de haste longa. As camadas internas foram preenchidas na seguinte ordem: uma camada de 0,05 m de serragem, seguido por uma camada de 0,05 m do resíduo, finalizando com outra camada de 0,05 m de serragem. A serragem foi utilizada para evitar o entupimento da entrada e saída da coluna. A entrada do filtro foi conectada a um frasco de Mariotte, com o qual a vazão pôde ser controlada, de acordo com a altura da coluna de água dentro do mesmo. O efluente utilizado nos ensaios foi coletado na ETE/UFLA após ser submetido a tratamento secundário.

O efluente das colunas de lixiviação foi coletado em provetas de numeração sequenciada e de volumes conhecidos, para que se pudesse acompanhar a variação da concentração do fósforo e do volume do efluente, até a obtenção da concentração igual a 50% do valor da concentração aplicada nas colunas de resíduos, ou seja, quando o filtro atingisse a metade de sua capacidade máxima de remoção de fósforo. As amostras do efluente foram conduzidas para análise de fósforo solúvel segundo metodologia apresentada por Matos (2012). O esquema do sistema utilizado para obtenção das curvas de eluição está apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema do sistema utilizado para obtenção das curvas de eluição.



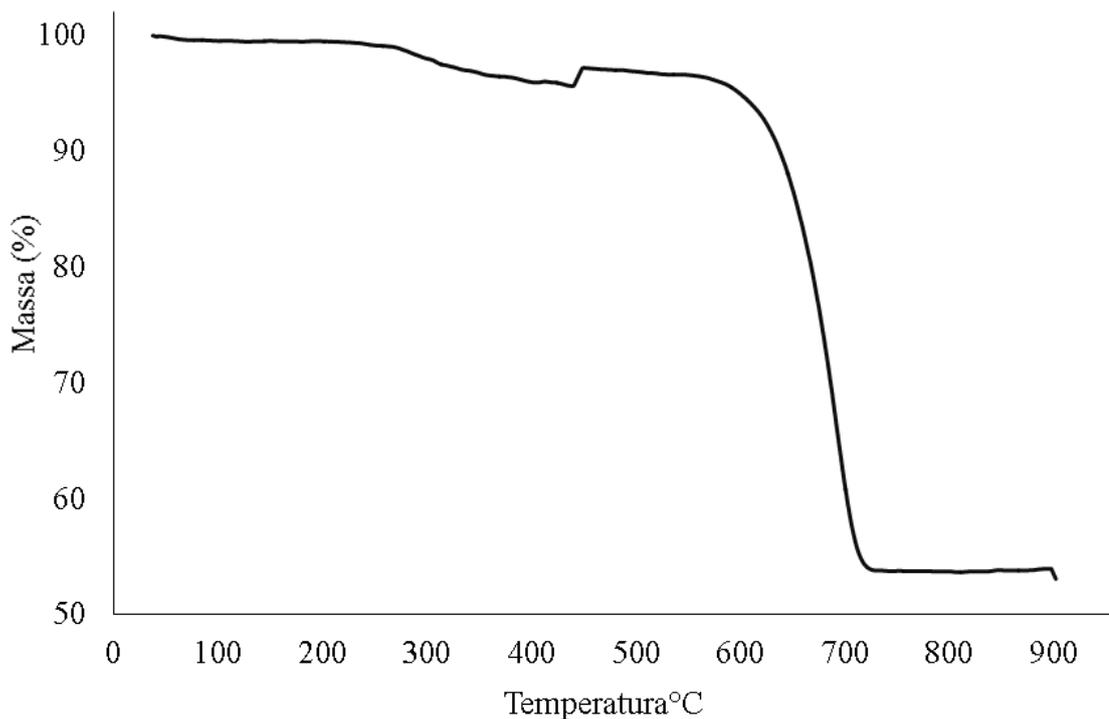
As amostras do substrato utilizado nas colunas, após terem sido submetidas à aplicação da solução contaminante, foram encaminhadas para Laboratório de Resíduos Sólidos, do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia da UFLA. Nesse laboratório, foram realizados ensaios para quantificação do fósforo total e solúvel, de acordo com metodologias apresentadas por Matos (2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos resíduos

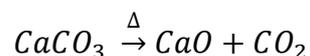
A Figura 6 ilustra a curva termogravimétrica obtida para a casca de ovo de galinha (COG), na qual é possível visualizar que a decomposição térmica da COG ocorreu em duas etapas consecutivas e distintas. Na primeira etapa, entre 0 e 550 °C, a amostra apresentou uma pequena perda de massa, provavelmente devido à perda de água e de sólidos voláteis. A segunda etapa foi caracterizada pelo decréscimo acentuado na massa, quando o material foi submetido a temperatura entre 550 e 700 °C, o que pode ser explicado pela calcinação do carbonato de cálcio, ou seja, a transformação desse elemento químico em óxido de cálcio.

Figura 6 - Curva termogravimétrica do resíduos da casca de ovo de galinha.



Fonte: Do autor (2017).

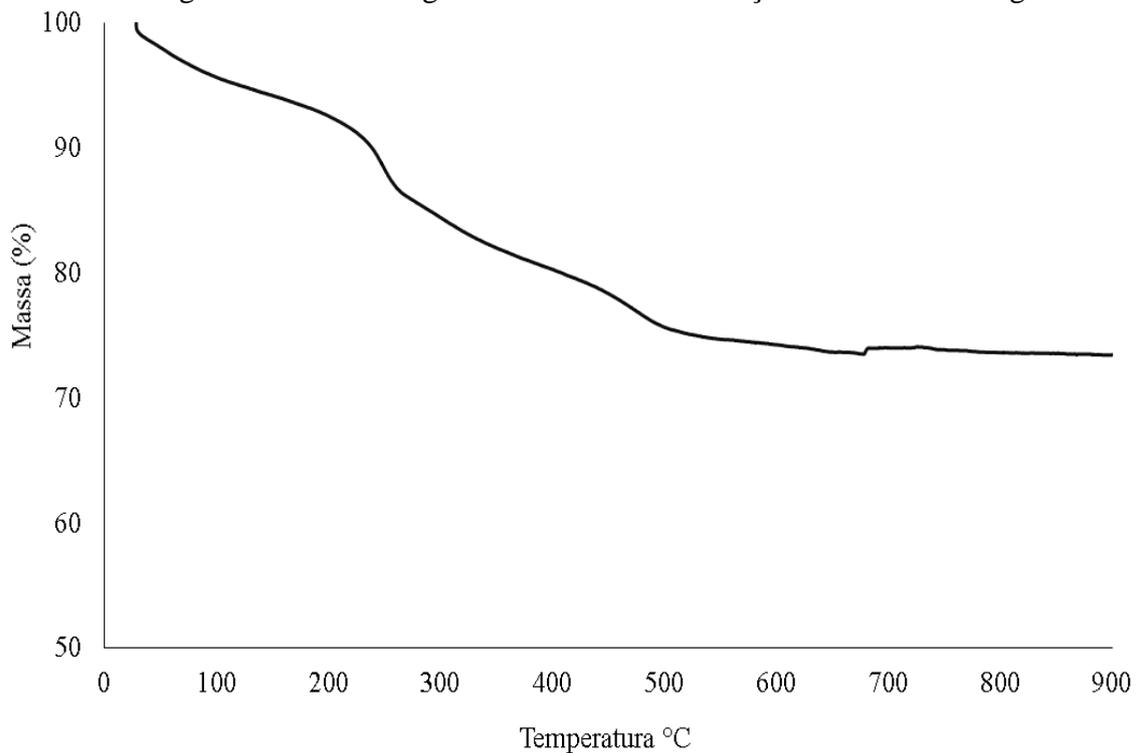
De acordo com Melo (2009), quando submetido a altas temperaturas, o carbonato de cálcio se transforma em óxido de cálcio, com a liberação de CO₂ de sua estrutura interna, sendo a reação química apresentada a seguir:.



No processo de calcinação, ocorre perda de massa, embora o volume do material continue praticamente o mesmo, o que leva a concluir que a porosidade do material formado é maior e, conseqüentemente, a capacidade de absorção do material passa a ser bem maior que a do resíduo original. Park et al. (2007) afirmaram que a casca de ovo calcinada apresenta 99,63% de cálcio em sua composição, quando comparada à de casca de ovo natural. De acordo com esses autores, a estrutura cristalina da casca é alterada, observando um aumento na porosidade devido à emissão de CO₂. Isso foi evidenciado quando os autores analisaram e compararam, por microscopia eletrônica, a superfície da casca calcinada em relação à da casca natural.

Comportamento diferente foi observado para a curva termogravimétrica obtida para o lodo da ETA (LETA), como pode ser avaliado na Figura 7. O processo de calcinação do lodo não pode ser dividido em etapas distintas, tal como foi feito em relação à casca de ovos de galinha. Com o aumento da temperatura, a massa do lodo diminuiu de forma decrescente, e depois de uma perda acumulada de 28% da massa, obtida até a temperatura de 700°C. A partir dessa temperatura as perdas de massa tenderam a ser uma constante. A perda de massa pode ser atribuída à perda de água, sob temperaturas de até 100 a 110 °C; à matéria orgânica facilmente oxidável e a alguns compostos orgânicos e inorgânicos presente no processo de tratamento da água, sob temperaturas de 75 a 110 °C; e ao restante dos sólidos voláteis, removidos sob temperaturas de 110 a 550 °C.

Figura 7 - Curva termogravimetrica do lodo da estação de tratamento de água.



Fonte: Do autor (2017).

Tantawy (2015), ao trabalhar com lodo que apresentava alta concentração de alumínio, verificou que as propriedades físicas desse material foram consideravelmente alteradas, quando submetido a temperaturas na faixa de 600 a 900 °C, por 3 horas. Segundo o autor, a elevação da temperatura provocou a desidratação do hidróxido de alumínio [Al(OH₃)], formando óxido de alumínio (Al₂O₃) e a cristalização da sílica presente no lodo.

De forma análoga, pode-se concluir que o mesmo processo pode ter ocorrido para o lodo produzido na UFLA, sendo que neste caso, por apresentar alta concentração de ferro em sua constituição, a alteração na estrutura física do material seria proveniente da desidratação do hidróxido de ferro [Fe(OH₃)] a óxido de ferro (Fe₂O₃).

4.2 Isotermas de sorção

4.2.1 Lodo da estação de tratamento de água

Nos ensaios de sorção, verificou-se que o lodo da ETA apresentou remoção média de 80% do fósforo presente nas soluções preparadas em laboratório (Tabela 7). Verificou-se ainda, que as maiores eficiências (em média de 96 %) de remoção de fósforo da solução foram obtidas com concentrações de até 150 mg L⁻¹ de fósforo. No entanto, a capacidade de sorção de fósforo pelo lodo foi maior quando se aplicou as maiores concentrações de fósforo, alcançando 6,52 mg de fósforo sorvido em cada g de resíduo.

Tabela 7 - Concentração inicial (C₀), de equilíbrio (C_{eq}), quantidade de Fósforo sorvido no lodo (q) e percentual de remoção de fósforo (R).

C ₀ (mg L ⁻¹)	C _{eq} (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	R (%)
25	0,7	0,49	97,2
50	1,0	0,98	97,9
80	2,2	1,56	97,3
100	3,4	1,93	96,6
150	10,6	2,79	92,9
200	24,7	3,51	87,7
400	135,8	5,28	66,1
800	474,2	6,52	40,7
1.000	566,0	8,68	43,4

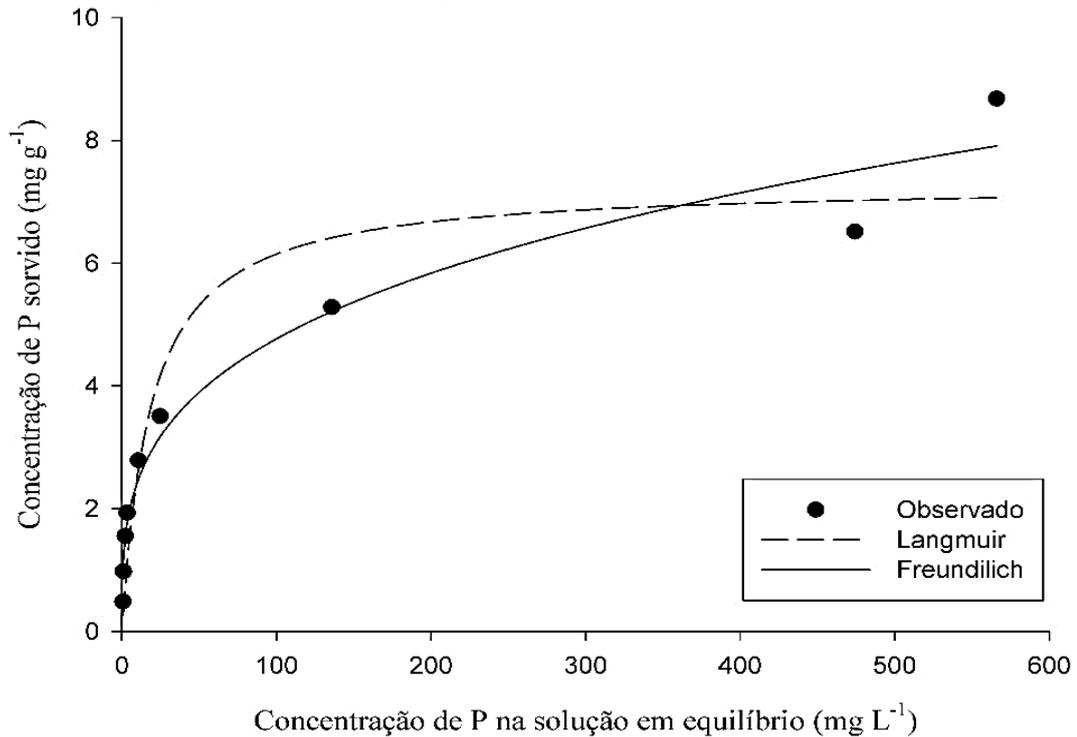
Os ajustes das equações de Langmuir e Freundlich, a partir dos dados experimentais, podem ser considerados satisfatórios, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de determinação apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Isotermas de sorção de Freundlich e Langmuir ajustadas aos dados experimentais.

Isotermas	Equação	Coefficiente de Determinação
Freundlich	$S = 1,2435C_{eq}^{0,2919}$	R ² = 0,9811
Langmuir	$S = \frac{(0,365C_{eq})}{(1 + (0,05C_{eq}))}$	R ² = 0,8978

No modelo ajustado de Langmuir, o parâmetro ajustado $0,05 \text{ L mg}^{-1}$ corresponde a constante relacionada com a energia de ligação do resíduo, e $7,30 \text{ mg g}^{-1}$ é a capacidade de sorção do resíduo em relação ao fósforo. Na Figura 8 estão apresentadas as curvas de isotermas de adsorção ajustadas para os dois modelos.

Figura 8 - Isotermas de Langmuir e de Freundlich ajustadas para sorção de fósforo em lodo da estação de tratamento de água.



Fonte: Do autor (2017).

A capacidade máxima de sorção de fósforo (C_{max}) pelo lodo foi de aproximadamente $7,30 \text{ mg g}^{-1}$ de resíduo. O valor encontrado pode ser atribuído à grande interação das moléculas de fósforo com o ferro, sendo este último, proveniente dos sais de ferro utilizados no processo de coagulação das impurezas da água bruta afluente à ETA/UFLA, mas também à possível precipitação como fosfatos de ferro. Além disso, parte do lodo é formada pelo solo presente na bacia de captação da água, o que pode contribuir no processo de adsorção do fósforo ao material. O valor obtido da capacidade máxima de adsorção pode ser considerado bastante elevado, quando comparado à adsorção de fósforo em diversos tipos de solo, comumente utilizados em estudos de adsorção desse elemento químico.

Outro fato a ser levado em consideração é com relação ao pH das soluções preparadas no laboratório. As soluções foram preparadas com reagente padrão (KH_2PO_4) deixando as soluções com pH abaixo de 7, o que favorece o processo de adsorção de P.

Em trabalho realizado por Broggi et al. (2011), foram encontrados valores de C_{max} variando de 0,31 a 2,48 mg g^{-1} em três tipos de solos (Latosolo Amarelo distrófico, Nitossolo Vermelho distroférico e Vertissolo Ebânico órtico), com e sem calagem, de algumas regiões do estado do Pernambuco. De acordo com esses autores, independentemente dos constituintes mineralógicos da fração argila dos solos analisados, aqueles com maiores teores de alumínio apresentaram aumento em C_{max} após serem submetidos ao processo de calagem.

Além dos solos, vários resíduos alternativos são utilizados na comunidade científica na avaliação da sorção de fósforo. Park et al. (2016) estudaram o processo de sorção de fósforo em escórias de aço e de algumas ligas de ferro e níquel obtendo valores de C_{max} entre 0,26 a 3,23 mg g^{-1} .

Resultado semelhante ao presente trabalho foi encontrado por Matos et al. (2010), que obtiveram valor de C_{max} de 7,11 mg g^{-1} em pó coletado no sistema de tratamento de efluentes atmosféricos gerados em alto-forno siderúrgico, material sabidamente rico em oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Os autores atribuíram a elevada C_{max} à grande interação do fósforo com essas estruturas químicas.

Babatunde e Zhao (2010), ao avaliarem lodo de estações de tratamento de água, nas quais se utilizava sais de alumínio no processo de coagulação da água, em soluções de fósforo preparadas em laboratório com valores de pH de 4, 7 e 9 e obtiveram valores de C_{max} de 31,9, 23,0 e 10,2 mg g^{-1} , respectivamente.

A partir valor da capacidade máxima de sorção de fósforo é possível calcular a massa de resíduo necessária para remoção de fósforo dissolvido em qualquer tipo de efluente pelo emprego da Equação 11.

$$m_r = \frac{V \times C_0}{C_{\text{max}}} \quad (11)$$

em que:

m_r – massa de resíduo necessária para remoção do P presente no efluente (g);

C_{max} – capacidade máxima de adsorção de P do resíduo (mg g^{-1});

V – volume do efluente (L); e

C_0 – concentração inicial de P no efluente (mg L^{-1}).

Por apresentar elevada capacidade de sorção de fósforo, o lodo de ETA que utiliza cloreto férrico como coagulante, apresenta potencial de utilização na remoção de fósforo, tornando-se uma opção interessante em sistemas que se requer remoção desse elemento químico, como por exemplo, nos efluentes de estações de tratamento de esgoto. Por se tratar de técnica de baixo custo quando comparada a técnicas de precipitação com componentes químicos, vislumbra-se que o lodo de ETA possa ser utilizado, por exemplo, na construção de colunas de retenção desse poluente, que podem aumentar a eficiência de diversos sistemas de tratamento no que se refere à remoção de fósforo.

4.2.2 Casca triturada de ovo de galinha

A casca triturada de ovo de galinha (COG) apresentou uma remoção média de 87,4% do fósforo solúvel nas amostras contendo soluções de fósforo, sendo que as maiores remoções encontradas nas soluções com concentrações iniciais mais baixas desse elemento químico, como pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentração inicial (C_0), de equilíbrio (C_{eq}), quantidade de fósforo adsorvido na casca de ovo (q) e percentual de remoção de fósforo (R).

C_0 (mg L^{-1})	C_{eq} (mg L^{-1})	q (mg g^{-1})	R (%)
20	6,6	0,3	67,2
40	3,8	0,7	90,6
80	2,9	1,5	96,4
100	3,4	1,9	96,6
200	12,2	3,8	93,9
400	33,5	7,3	91,6
800	131,7	13,4	83,5
1.000	209,4	15,8	79,1

Como pode ser observado na Tabela 9, a eficiência de adsorção/precipitação apresentada pela COG foi alta até a concentração inicial de 100 mg L^{-1} e, a partir dessa concentração houve um decréscimo na eficiência de remoção do fósforo. Semelhante ao que ocorreu com o lodo, pode-se observar, com base nos dados apresentados na Tabela 7, que apesar da redução da eficiência, a massa sorvida de fósforo foi maior nas maiores concentrações. Esses

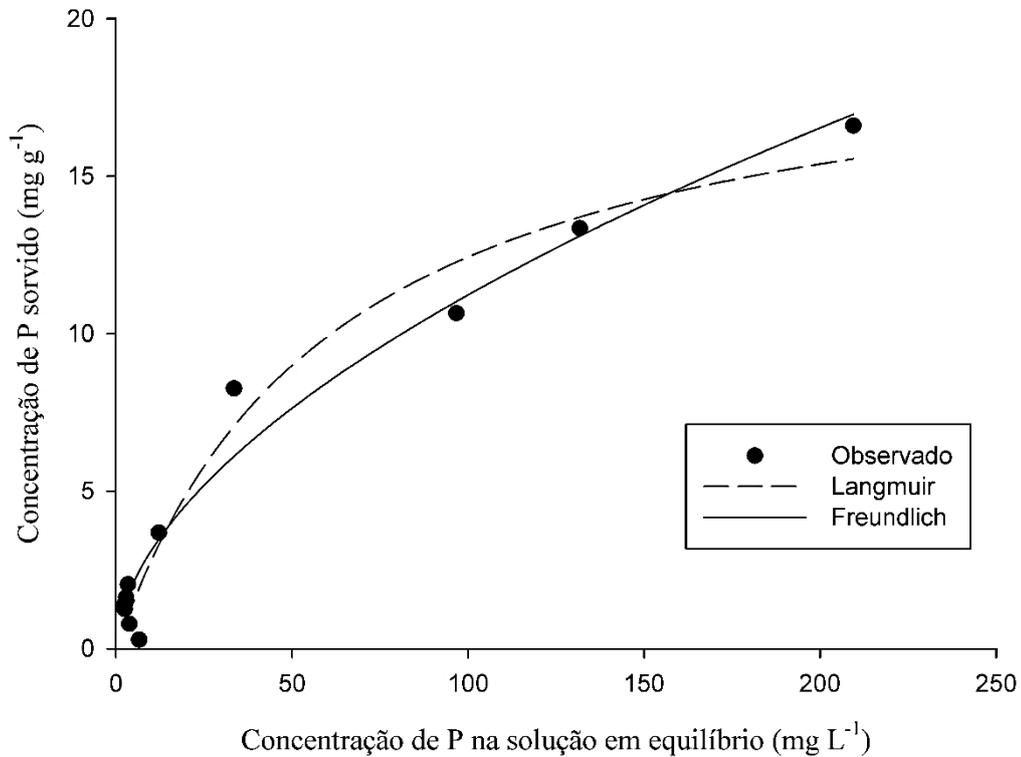
resultados estão associados à limitação existente nos sítios de sorção e disponibilidade de pares iônicos (carbonatos, principalmente) no resíduo adicionado aos frascos. Pode-se concluir que, essa é a concentração em solução que determina o início da saturação do resíduo, ou seja, o resíduo perde sua capacidade de adsorção/precipitação e, conseqüentemente, a eficiência de remoção de P tende a diminuir.

Para se determinar a interação da massa de COG na remoção de fósforo, as isotermas de sorção ajustadas para os modelos de Freundlich e Langmuir e os respectivos coeficientes de determinação, estão apresentadas na Tabela 10. Com coeficientes de determinação acima de 0,96, pode-se inferir que os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais e podem ser utilizados para descrever o processo de adsorção/precipitação de fósforo pela COG a partir da solução de equilíbrio. Os dados experimentais e as isotermas de adsorção de fósforo em COG ajustadas para os modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Figura 9.

Tabela 10 - Equações das isotermas ajustadas para os modelos de Freundlich e Langmuir e os respectivos coeficientes de determinação.

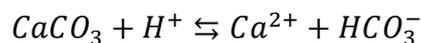
Isoterma	Equação	Coefficiente de Determinação
Freundlich	$q = 0,8316C_{eq}^{0,5591}$	$R^2 = 0,9663$
Langmuir	$q = \frac{(0,3222C_{eq})}{(1 + (0,0158C_{eq}))}$	$R^2 = 0,9826$

Figura 9 - Isotermas de Langmuir e de Freundlich ajustadas para adsorção de fósforo em casca de ovo triturada.



Fonte: Do autor (2017).

Pela isoterma de Langmuir, a capacidade máxima de sorção de fósforo foi de 20,4 mg g⁻¹ de casca, em que, boa parte dessa capacidade de remoção do fósforo pode ser explicada pela formação de precipitados com o Carbonato de Cálcio, uma vez que a COG possui entre 90 a 95% de sua constituição de CaCO₃ (PARK et al., 2007; WU et al., 2016). Dentre os compostos formados, pode-se destacar a hidroxiapatita, cuja reação de formação está apresentada a seguir:



A partir dessas reações pode-se inferir que a COG se dissolve no meio no qual a concentração de íons H⁺ é maior, liberando íons Ca²⁺, os quais precipitarão com os íons fosfato presentes na solução. Isso leva a concluir que, o processo de remoção de fósforo pela COG é altamente dependente do pH no meio (OLIVEIRA et al., 2015).

No presente trabalho, o valor de C_{\max} encontrado para a COG foi alto quando comparado aos obtidos em outros trabalhos que serão apresentados adiante. Além disso, ainda é escassa a literatura que utiliza apenas a COG no processo de adsorção de fósforo de águas residuárias.

Mezener e Bensmaili (2009) avaliaram o poder de sorção (C_{\max}) de P em *iron hydroxide-eggshell*, um composto formado pela mistura de COG e soluções de hidróxido de ferro, tendo obtido o valor de $14,5 \text{ mg g}^{-1}$. Oliveira et al. (2015), em trabalho semelhante, encontram valores de C_{\max} de 0,14; 0,11; 0,12 e 0,10 mg g^{-1} de P para zeolitas comerciais, e três tipos de rochas ricas em cálcio, ferro e alumínio, respectivamente. Nesse mesmo trabalho, ao se utilizar a COG calcinada, foi obtido um valor de C_{\max} de $26,5 \text{ mg g}^{-1}$. No entanto, sabe-se que a calcinação é um processo caro e oneroso, já que tem que se calcinar o material sob temperaturas que chegam a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por cerca de duas horas, inviabilizando a sua utilização em larga escala (MELO, 2009). A metodologia utilizada pelo autor transforma todo o carbonato de cálcio presente na amostra em óxido de cálcio, que é mais reativo e pelo fato da formação de maior microporosidade de absorção no material.

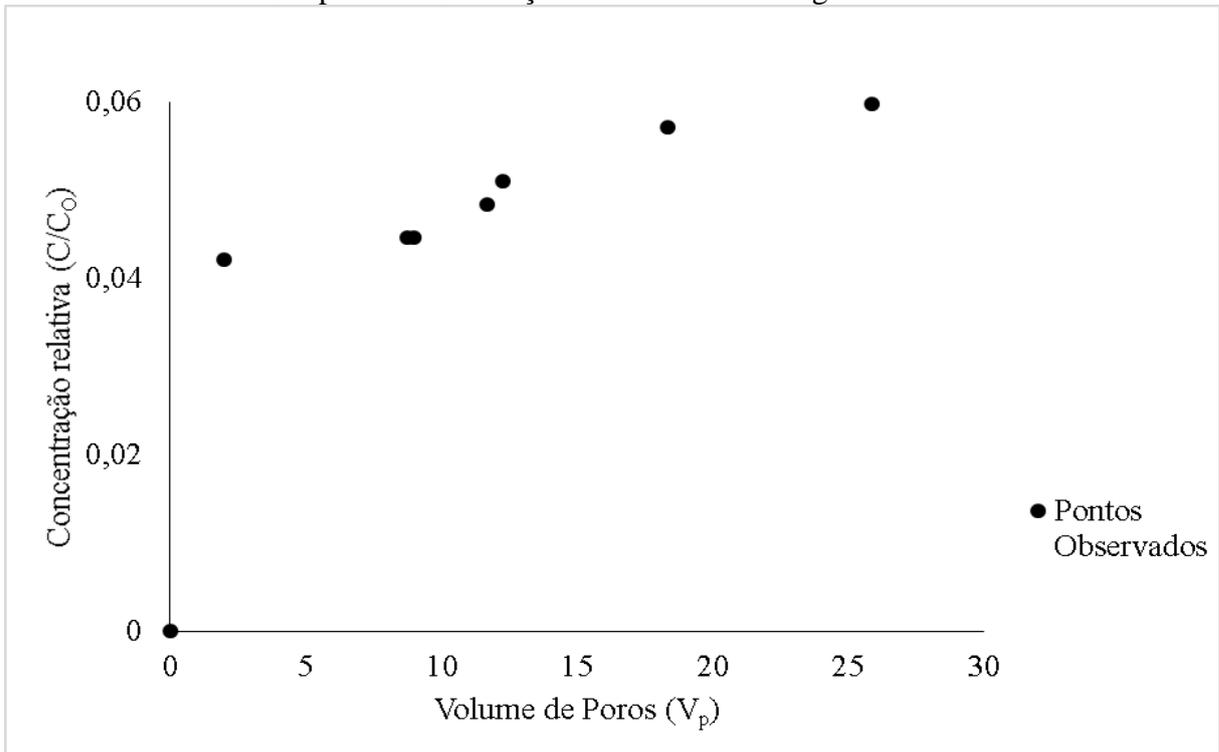
Zhang et al. (2017) investigaram a capacidade da COG na sorção de metais pesados presentes em efluentes da drenagem ácida de minas, tendo obtido valores de 1,6; 146,5 e 387,5 mg g^{-1} dos cátions Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, evidenciando a capacidade de adsorção/precipitação desses poluentes pela COG.

Torna-se importante ressaltar, que os parâmetros da isoterma de sorção descrita pelos modelos de Langmuir e Freundlich, nos diversos trabalhos citados anteriormente, foram ajustados a partir de dados obtidos em ensaios conduzidos com soluções preparadas em laboratório, o que, espera-se que traga superestimava na capacidade de remoção. Há de se considerar que águas residuárias agroindustriais, esgoto doméstico e mesmo água de ambientes eutrofizados, apresentam uma série de nutrientes orgânicos e inorgânicos que irão competir no processo de adsorção/precipitação com o fósforo.

4.3 Curvas de eluição de fósforo

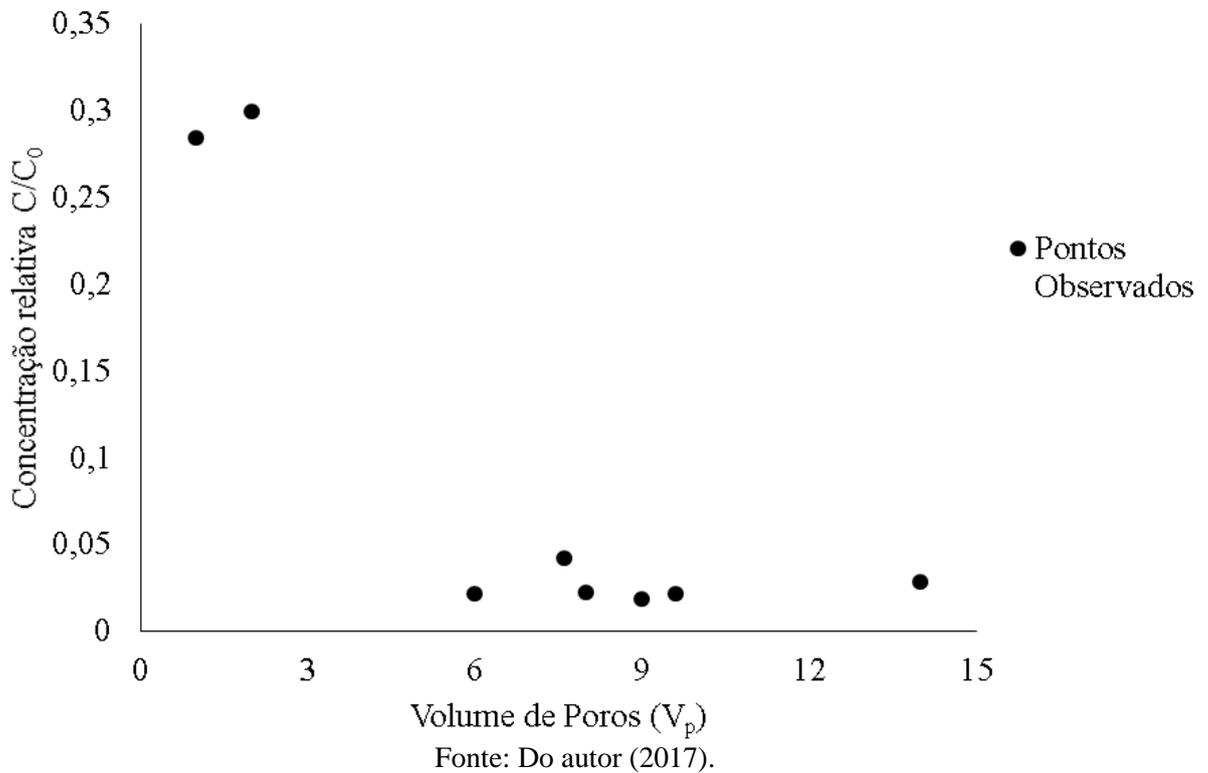
Os valores das concentrações relativas em função do volume de poros aplicados da solução contaminante, tanto em colunas constituídas por lodo de ETA como as de COG, estão apresentados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10- Concentração relativa de fósforo em relação ao volume de poros em colunas constituídas por lodo da estação de tratamento de água.



Fonte: Do autor (2017).

Figura 11 - Concentração relativa de fósforo em relação ao número de volume de poros em colunas constituídas por casca triturada de ovo de galinha.



De maneira geral, os resultados obtidos nos ensaios com as colunas, indicaram baixa mobilidade do fósforo (Figura 10) em decorrência, principalmente, de sua precipitação como fosfato de ferro. A interação do fósforo com o lodo pode ser explicado pela presença da argila e do cloreto de ferro III no material (BAL KRISHNA; ARYAL; JANSEN, 2016; BENLALLA et al., 2015). A argila é proveniente do solo, presente na bacia de captação da água, e o cloreto de ferro é o coagulante utilizado no processo de tratamento da água ETA/UFLA.

No caso da COG (Figura 11), a elevada interação pode ser explicada pela formação de precipitados a partir do carbonato de cálcio, conforme já comentado, presente em 95% da casca (MEZENNER; BENSMAILI, 2009; OLIVEIRA et al., 2015).

Um fato interessante a ressaltar, é que apenas para o lodo da ETA, a concentração relativa aumentou proporcionalmente ao número de volume de poros. Dessa forma, foi possível ajustar a Equação 12, cujo coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,93.

$$\frac{C}{C_0} = 0,0008V_p + 0,0390 \quad (12)$$

A partir da Equação 12 foi possível calcular o fator de retardamento (f_r) igual a 576 volumes de poros, valor elevado quando comparado aos diversos trabalhos que utilizaram da mesma técnica na adsorção de componentes químicos. Pouco se encontra na literatura nacional e internacional, a utilização das colunas de lixiviação, com lodo ou COG na remoção de fósforo.

Liu et al. (2011), ao utilizarem resíduos do processamento do vinho na adsorção de metais pesados obtiveram fatores de retardamento iguais 18,3, 13 e 7 para Cr, Cu e Zn respectivamente. De forma semelhante, Moreira et al. (2010), ao avaliarem resíduos da construção civil na adsorção de metais pesados, a partir de soluções preparadas em laboratório com esses elementos químicos, obtiveram valores f_r inferiores a 8 volume de poros.

As curvas de eluição tradicionalmente são obtidas em colunas preenchidas com solo, o que possibilita identificar a maior ou menor mobilidade de determinado íon no perfil do solo (ALLEONI, 2009; CHOTPANTARAT et al., 2011; GARCIA et al., 2012; MATOS; GARIGLIO; LO MONACO, 2013;). Matos, Gariglio e Lo Monaco (2013) obtiveram valores de f_r inferiores a 3 volume de poros ao avaliarem a curva do efluente, dos íons cálcio, magnésio e potássio presentes na vinhaça. Nesse trabalho, foram avaliados os efluentes de diferentes colunas, cada uma com um tipo de solo (Latossolo Vermelho Distrófico, Latossolo Vermelho Eutroférico e Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico). Em trabalho semelhante, porém, avaliando a mobilidade de dos íons Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} , separadamente, e em soluções contendo misturas dos mesmos Chotpantararat et al. (2011) encontraram fatores de retardamento inferiores a 39 volumes de poros, em colunas de latossolos retirados de uma mina de ouro afetados por drenagem ácida.

Vale acrescentar, que na literatura internacional, as curvas de lixiviação são ajustadas substituindo a variável volume de poros pelo tempo de contato do efluente com a amostra (DEVESA-REY et al., 2013; NGUYEN et al., 2015; NUR et al., 2014). Nesse caso, além da massa adicionada ao sistema, a vazão é controlada por bombas peristálticas dosadoras.

Nas colunas contendo COG, por outro lado, não foi possível ajustar uma curva aos dados experimentais (Figura 11). Isso ocorreu, pois, o escoamento cessou a partir de 14 volumes de poros. Tal fato ocorreu, provavelmente, devido à formação de precipitados dentro da coluna, dentre os quais o fosfato de cálcio que proporcionou obstrução dos poros da coluna de resíduos.

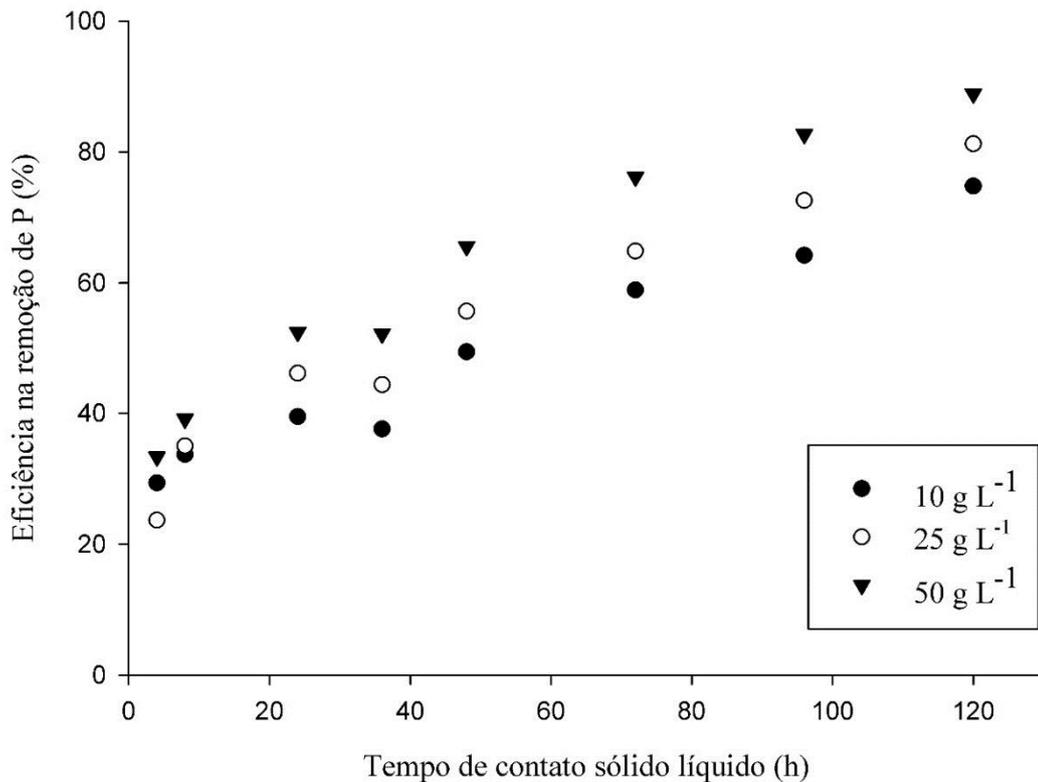
Pelos resultados apresentados, em termos práticos, torna-se inviável o uso das colunas de lixiviação preenchidas com casca triturada de ovo de galinha, em uma situação real de uma estação de tratamento de efluentes, no que se refere à retenção de fósforo. Além de apresentar baixa permeabilidade, o sistema pode obstruir como aconteceu com a coluna contendo a casca.

Dessa forma, merece atenção o desenvolvimento de técnicas que venham a favorecer o potencial apresentado pelo resíduo, em adsorver/precipitar o fósforo e que seja de fácil montagem e de baixo custo. Tais técnicas estão apresentadas nos itens 4.4 e 4.5.

4.4 Sacos adsorvedores de fósforo (SAP)

A eficiência na remoção de P em relação ao tempo de contato dos SAPs com o efluente tratado da ETE/UFLA está apresentada nas Figuras 12 e 13. Para os SAPs contendo o lodo, verificou-se que a redução de fósforo no efluente foi crescente em relação ao tempo e, a partir dos dados obtidos, foram ajustadas equações representativas das eficiências na remoção de P para cada um dos tratamentos (Tabela 11).

Figura 12 - Eficiência na remoção de P pelos sacos adsorvedores de fósforo contendo lodo da estação de tratamento de água, imersos em diferentes proporções na solução contaminada com fósforo.



Fonte: Do autor (2017).

Figura 13 - Eficiência na remoção de fósforo pelos sacos contendo casca de ovo de galinha em diferentes concentrações.

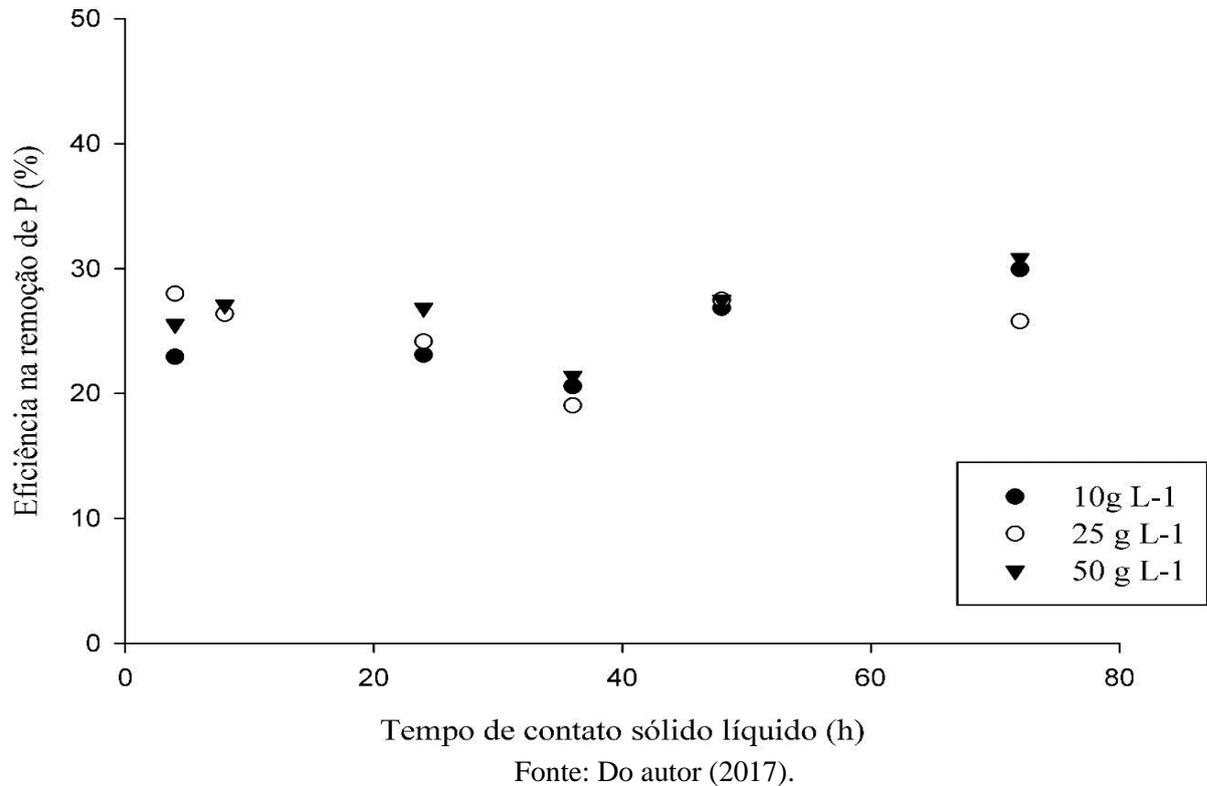


Tabela 11 - Equações de eficiência (E) de remoção de fósforo proveniente de esgoto doméstico tratado pelos sacos adsorvedores de fósforo contendo diferentes concentrações de lodo de estação de tratamento de água ao longo do tempo (T).

Concentração de lodo (g L ⁻¹)	Equação	Coefficiente de Determinação
10	$E = 28,9603 + 0,3819 T$	$R^2 = 0,98$
25	$E = 29,8887 + 0,4520 T$	$R^2 = 0,95$
50	$E = 37,1411 + 0,4741 T$	$R^2 = 0,95$

As equações apresentadas na Tabela 11 se ajustaram bem aos dados experimentais, como podem ser observados pelos coeficientes de determinação obtidos, todos acima de 0,95. Dessa forma, a eficiência de remoção pode ser determinada a partir do tempo de contato dos SAP com o efluente tratado.

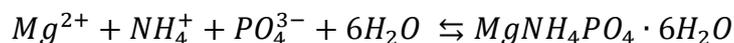
De acordo com as equações apresentadas na Tabela 11, seria necessário cerca de 186, 155 e 133 horas para remoção total do P presente no efluente tratado quando o lodo de ETA é colocado nas proporções 10, 25 e 50 g L⁻¹, respectivamente. Tal eficiência na remoção pode ser explicada pela capacidade de adsorção apresentado pelo lodo. Há de se ressaltar que essas

estimativas apenas são válidas para a faixa linear das curvas, o que, seguramente, não ocorrerá no caso de soluções mais concentradas de P.

Por outro lado, como pode ser observado na Figura 13, o comportamento da remoção de P pelos SAP contendo a casca, foi diferente do observado pelos SAP contendo o lodo. A eficiência de remoção P apresentada pelos SAP contendo esse material, não foi gradual em relação ao tempo, diferente do observado como o lodo. A reação de formação dos sais de fosfato de cálcio foi muito rápida e eficiente, assim, já na primeira hora de contato, todo o potencial de remoção de P já tinha sido exercido. Conseqüentemente, não foi possível ajustar uma equação que explicasse o comportamento da eficiência de remoção de P com o tempo de contato da COG com a solução contaminada de P.

O comportamento apresentado pelos SAP contendo COG pode ser explicado pela provável formação de precipitados nas paredes dos sacos. Tal evento provocou o entupimento dos poros nessa região impedindo a movimentação do efluente para dentro dos SAP, resultando em menor contato e, conseqüentemente, menor eficiência de remoção de fósforo.

Dentre os precipitados formados, a possível formação de estruvita, dada pela reação abaixo (CRITTENDEN et al., 2012; METCALF; EDDY; TCHOBANOGLIOUS, 2010).



A estruvita é um composto sólido na forma de cristais com o Mg da COG que pode ter contribuído para obstrução dos poros do papel de filtro. Embora a reação seja simples, o processo de formação da estruvita é complexo e depende de uma série de variáveis como pH, alcalinidade e temperatura da água residuária. Além disso, os mesmos autores relatam que a formação dos cristais de estruvita acontece de forma mais efetiva quando os íons da reação se encontram na proporção de 1:1:1 (KUMAR; PAL, 2015; KRAHENBUHL; ETTER; UDERT, 2016; METCALF; EDDY; TCHOBANOGLIOUS, 2010).

Outro fato a ser analisado na Figura 13, é que em todos os tratamentos, as remoções máximas da COG foram aproximadamente iguais, entre 30 a 35%, independentemente da massa contida no interior do SAP. De acordo com a C_{max} encontrada para a COG, cada pacote teria a capacidade de remoção de 204, 510 e 1020 mg de P para os tratamentos de 10, 25 e 50g L⁻¹, respectivamente. O que aumenta a suspeita de que a maior parte do material presente no interior dos sacos, não foi utilizada na adsorção dos nutrientes presentes no efluente. A não exposição de parte da massa de COG para precipitação de P contido na solução, pode ser decorrente da já

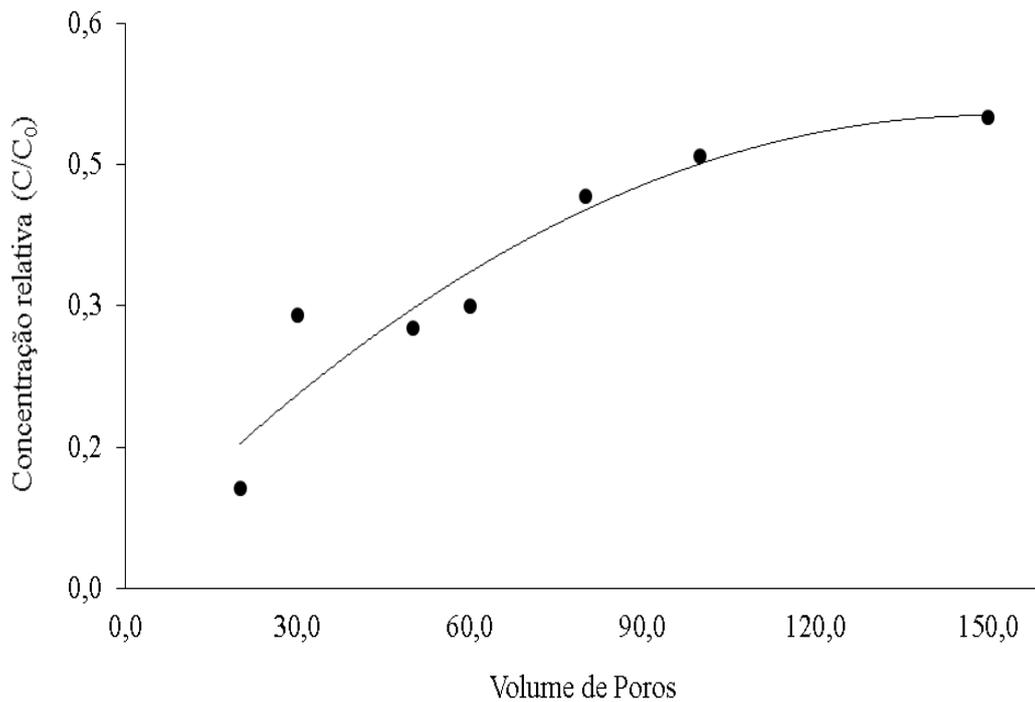
comentada possibilidade de ter havido obstrução dos poros das paredes do saco confeccionado com papel de filtro.

Acredita-se que a utilização de SAPs mais achatados ou placas com pequenas espessuras possibilitariam um aumento no contato sólido-solução, o que maximizaria a adsorção/precipitação do P pelo resíduo.

4.5 Colunas de escoamento ascendente

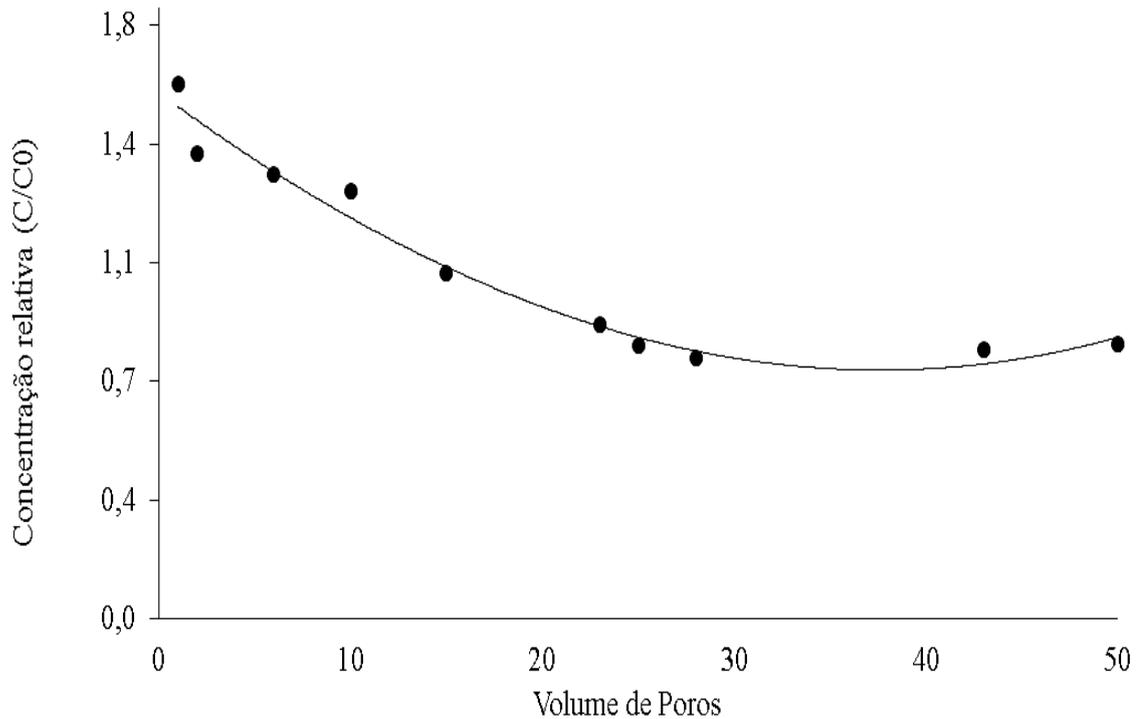
Os valores obtidos das concentrações relativas de fósforo (C/C_0) em relação ao volume de poros para cada resíduo são apresentados nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 Concentração relativa de fósforo em relação ao volume de poros de colunas constituídas por lodo da estação de tratamento de esgoto.



Fonte: Do autor (2017).

Figura 15 - Concentração relativa de fósforo em relação ao volume de poros de colunas constituídas por casca triturada de ovo de galinha.



Fonte: Do autor (2017).

Como pode ser observado na Figura 14, os primeiros volumes de poros apresentaram valores mais elevados para as concentrações relativas. Isso ocorreu devido à saturação do sistema e controle da vazão inicial. Dessa forma, para o ajuste da curva aos dados experimentais, os dados iniciais foram descartados. Nas colunas contendo o lodo foi possível manter uma vazão de 2 mL min^{-1} , necessária para se proporcionar um tempo de detenção hidráulica inferior a 4 h. No caso da coluna contendo COG, não foi possível controlar a vazão do sistema, em decorrência da diminuição da taxa de infiltração/percolação, devido a formação de precipitados no meio poroso da coluna (Figura 15). Uma vez formado o precipitado, a porosidade do sistema diminuiu, impedindo o escoamento ascendente da solução contaminante pela coluna. Dessa forma, a coleta do efluente da coluna foi interrompida quando se passaram 50 volumes de poros.

As equações ajustadas aos dados experimentais para o lodo e COG estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Equações ajustada aos dados da concentração relativa de fósforo (C/C_0) em função do volume de poros de solução contaminante aplicada na coluna de cada resíduo.

Resíduo	Equação	R^2
Lodo	$\frac{C}{C_0} = (4 \times 10^{-9})V_p^3 + (2 \times 10^{-5})V_p^2 + 0,0063V_p + 0,0376$	0,89
Casca	$\frac{C}{C_0} = (1,06 \times 10^{-6})V_p^3 + (5 \times 10^{-4})V_p^2 - 0,0420V_p + 1,5516$	0,97

C_0 = Concentração inicial na solução contaminante de Fósforo e C = concentração de P no efluente das colunas; V_p - Volume de poros.

De acordo com as equações ajustadas às curvas de eluição, para se atingir 50% da remoção de P, seria necessário a passagem de, aproximadamente, 113 volumes de poros na coluna de lodo da ETA. O mesmo não foi possível para a casca, pois o filtro não atingiu concentrações de P no efluente abaixo de 50% do valor inicial.

O comportamento apresentado pela coluna constituída de COG pode ser explicado pelo pH da solução e pela reação de formação do precipitado. A dissociação do Ca^{2+} a partir de concentrações de carbonato de cálcio no meio e, conseqüentemente, formação do precipitado com os íons Fosfatos, é mais efetiva à medida que se aumenta a concentração de íons H^+ na solução, portanto, pH abaixo de 7. Como foi discutido anteriormente, na parte sobre isoterms de adsorção, as soluções utilizadas naquele momento tinham pH próximo a 5,0, por outro lado, o pH do esgoto tratado apresentava pH igual a 7,3. Isso leva a concluir que a baixa eficiência na remoção de P, apresentada pela coluna constituída de COG está diretamente relacionada ao pH da solução. Com pH acima de 7, os íons cálcio, não ficam efetivamente disponíveis para formação do precipitado com o fósforo em solução.

4.6 Quantificação do fósforo no substrato constituinte das colunas

Após a passagem da solução contaminante pelas colunas constituídas de COG e lodo de ETA, foram quantificados os teores de fósforo disponível e total no substrato. Os valores encontrados, para ambos os resíduos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Teor de fósforo nos resíduos antes e após a passagem da solução contaminante de P pelas colunas.

Resíduos	P _{disponível} (mg kg ⁻¹)		P _{total} (mg kg ⁻¹)	
	A	B	A	B
Casca	6,9	8,3	737	909
Lodo	0,0	1,7	511	712

A – Resíduo natural; B – Substrato formado após passagem do efluente.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 12, a COG, *in natura*, apresenta 737 g kg⁻¹ de P total em sua constituição química, corroborando autores com Mezenner e Bensmaili (2009). Após a passagem do efluente pelas colunas constituídas por COG, o teor de P passou a ser de 909 mg kg⁻¹, representando um aumento de 23,3% desse elemento químico na composição do material. Tal elevação pode ser explicada pela formação precipitado com o Cálcio, presente em 97% casca, e o fósforo presente na solução contaminante.

Com relação ao lodo, o fósforo encontrado inicialmente pode ser proveniente do solo ou material orgânico, como folhas e galhos arrastados via processos erosivos, na bacia hidrográfica de captação da água. Após a passagem da solução contaminante pela coluna constituída de lodo da ETA, o material apresentou um aumento de 39,3% de P total em sua constituição química. Isso ocorreu pela adsorção do fosfato diluído na solução contaminante aos constituintes químicos do lodo principalmente ferro e alumínio (AL-TAHMAZI; BABATUNDE, 2010; LI et al., 2013).

Uma vez que o fósforo diluído na solução contaminante é transferido para os resíduos, forma-se um substrato rico nesse elemento químico que pode retornar ao meio ambiente como na substituição parcial ou total de fertilizantes fosfatados utilizados no cultivo agrícola. Além disso, vale acrescentar, que o substrato formado, tanto para a COG quanto para o lodo, representa uma fonte de fósforo que será prontamente disponibilizada para a cultura, conforme pode ser observado pela diferença entre fósforo total e disponível apresentada na Tabela 12. Caso o aproveitamento agrícola seja o destino do resíduo retirado das colunas de retenção, tal característica torna-se interessante, tendo em vista que a disponibilização lenta desse nutriente para as plantas minimiza sua absorção com alta energia na fase sólida do solo, proporcionando mais fácil e maior absorção pela cultura.

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que:

- a) As isotermas de sorção se ajustaram bem aos dados experimentais e os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se o modelo de Freundlich, para o lodo da ETA, e Langmuir, para casca triturada de ovo de galinha;
- b) A capacidade máxima de sorção de P do lodo e da casca triturada de ovo foi igual a 7,30 e 20,4 mg g⁻¹, respectivamente.
- c) Estimou-se que a total remoção do P utilizando sacos adsorvedores de fósforo (SAP), contendo massa de 10, 25 e 50 g de lodo de ETA foi, respectivamente, de 186, 155 e 133 h;
- d) Os SAPs preenchidos com casca de ovo de galinha apresentaram remoção máxima variando de 30 a 35%, não sendo possível o ajuste de uma equação que relacionasse tempo de contato sólido-solução e eficiência na remoção de P;
- e) A casca triturada de ovo de galinha, *in natura*, apresentou concentrações de P disponível e total iguais a 6,9 e 737 mg kg⁻¹ e, após a utilização desse material em colunas de retenção de P, esses valores passaram para 8,3 e 909 mg kg⁻¹;
- f) O lodo de ETA *in natura*, apresentou concentrações de P disponível e total iguais a 0,0 e 511 mg kg⁻¹ e, após a utilização desse material em colunas de retenção de P, esses valores passaram para 1,7 e 712 mg kg⁻¹;
- g) O aumento no teor de fósforo disponível nos resíduos avaliados, após terem sido utilizados em colunas de retenção desse nutriente, dá indicativos de possível aproveitamento agrícola, como fonte do referido nutriente para culturas agrícolas.

REFERÊNCIAS

- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, p. 115-122, 2013. ISSN 1413-4152.
- AHMAD, M.; USMAN, A. R. A.; LEE, S. S.; KIM, S. C.; JOO, J. H.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 198-204, 25 jan 25, 2012. ISSN 1226-086X.
- AL-TAHMAZI, T.; BABATUNDE, A. O. Mechanistic study of P retention by dewatered waterworks sludges. **Environmental Technology & Innovation**, v. 6, n.11, p. 38-48, 2016. ISSN 2352-1864.
- ALLEONI, L. R. F. A. **Química e Mineralogia do Solo - Parte II**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. ISBN 9788586504051.
- APHA; AWWA; WEF. WEF, 2005. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, v. 21, p. 258-259, 2005.
- ARANTES, C.C.; PATERNIANI, J. E. S.; RODRIGUES, D.S.; HATORI, P.S.; PIRES, M.S.G. Diferentes formas de aplicação da semente de Moringa oleifera no tratamento de água. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 266-272. ISSN 1454366
- ASADA, L. N. **Avaliação dos efeitos do recebimento do lodo de estação de tratamento de água em sistema de tratamento de esgoto pelo processo de lodo ativado com aeração prolongada**. 2007. 189 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, SP, 2007.
- BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1-3, p. 746-752, 15 out. 2010. ISSN 0304-3894.
- BAL KRISHNA, K. C.; ARYAL, A.; JANSEN, T. Comparative study of ground water treatment plants sludges to remove phosphorous from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 180, p. 17-23, 15 set. 2016. ISSN 0301-4797.
- BARROW, N. The description of sorption curves. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 5, p. 900-910, 2008. ISSN 1365-2389.
- BENLALLA, A.; ELMOUSSAOUITI, M.; DAHHOU, M.; ASSAFI, M. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 171-177, dez. 2015. ISSN 0169-1317.
- BITTENCOURT, S.; SERRAT, B. M.; AISSE, M. M.; MARIN, L. M. K. D. S.; SIMÃO, C. C. Aplicação de lodos de estações de tratamento de água e de tratamento de esgoto em solo degradado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, p. 315-324, 2012. ISSN 1413-4152.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 359, de 29 de abril de 2005a**. Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo território nacional e dá outras providências. Disponível em: <
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35905.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2016.

_____. **Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA Resolução nº 357, de 17 de março de 2005b**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35905.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2016.

_____. **Política nacional de resíduos sólidos**. Câmara dos Deputados, Centro de Documentação e Informação, Edições Câmara, 2012. ISBN 8573659718.

BROGGI, F.; OLIVEIRA, A. C. D.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. D. S.; NASCIMENTO, C. W. A. D. Fator capacidade de fósforo em solos de pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, p. 77-83, 2011. ISSN 1413-7054.

CERQUEIRA, M. B. R.; GUILHERME, J. R.; CALDAS, S. S.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G. Evaluation of the QuEChERS method for the extraction of pharmaceuticals and personal care products from drinking-water treatment sludge with determination by UPLC-ESI-MS/MS. **Chemosphere**, v. 107, p. 74-82, 7// 2014. ISSN 0045-6535.

CHAO, I. R. S. **Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água**. 2006. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, SP, 2006.

CHEN, H.; MA, X.; DAI, H. Reuse of water purification sludge as raw material in cement production. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 6, p. 436-439, 7// 2010. ISSN 0958-9465.

CHOI, H. J.; LEE, S. M. Heavy metal removal from acid mine drainage by calcined eggshell and microalgae hybrid system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 17, p. 13404-13411, Sep 2015. ISSN 0944-1344.

CHOTPANTARAT, S.; ONG, S. K.; SUTTHIRAT, C.; OSATHAPHAN, K. Competitive sorption and transport of Pb²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, and Zn²⁺ in lateritic soil columns. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 391-396, 15 jun. 2011. ISSN 0304-3894.

CRITTENDEN, J. C.; HOWE, K. J.; HAND, D. W.; TCHOBANOGLOUS, G.; TRUSSELL, R. R. **Principles of Water Treatment**. John Wiley & Sons, Incorporated, 2012. ISBN 1118309677.

DASSANAYAKE, K. B.; JAYASINGHE, G. Y.; SURAPANENI, A.; HETHERINGTON, C. A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. **Waste Management**, v. 38, p. 321-335, 4// 2016. ISSN 0956-053X.

DE QUEVEDO, C. M. G.; PAGANINI, W. D. Detergents as a Source of Phosphorus in Sewage: the Current Situation in Brazil. **Water Air and Soil Pollution**, v. 227, n. 1, jan 2016. ISSN 0049-6979.

DEVESA-REY, R.; FONSECA, B.; RUBINOS, D.; TAVARES, T. Effect of phosphorus on the attenuation of lead and chromium transport in soils. **Environmental earth sciences**, v. 70, n. 6, p. 2443-2451, 2013. ISSN 1866-6280.

ERGULER, G. K. Investigation the applicability of eggshell for the treatment of a contaminated mining site. **Minerals Engineering**, v. 76, p. 10-19, May 15 2015. ISSN 0892-6875. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000353750500003 >. Acesso em ago. 2016.

FAO. Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura . 2014. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data >. Acesso em: 22 jan. 2017.

GARCIA, W. V.; ALCÂNTARA, M. A. K. D.; CAMARGO, O. A. D.; IZÁRIO FILHO, H. J.; ANDREOTE, F. D. Deslocamento miscível de um efluente de indústria de explosivo em colunas de solo. **Bragantia**, v. 71, p. 98-105, 2012. ISSN 0006-8705.

HO, J. H.; YEH, Y. N.; WANG, H. W.; KHOO, S. K.; CHEN, Y. H.; CHOW, C. F. Removal of Nickel and Silver Ions Using Eggshells with Membrane, Eggshell Membrane, and Eggshells. **Food Science and Technology Research**, v. 20, n. 2, p. 337-343, mar 2014. ISSN 1344-6606. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000333947200021 >. Acesso em dez. 2016.

JANUÁRIO, G.F.; FERREIRA FILHO, S.S. Planejamento e aspectos ambientais envolvidos na disposição final de lodos das estações de tratamentode água da Região Metropolitana de São Paulo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**,v. 12, p. 117-126, 2007. ISSN 14134142

KAWAMURA, S. **Integrated design and operation of water treatment facilities**. John Wiley & Sons, 2000. ISBN 0471350931.

KRAHENBUHL, M.; ETTER, B.; UDERT, K. M. Pretreated magnesite as a source of low-cost magnesium for producing struvite from urine in Nepal. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1155-1161, 15 jan. 2016. ISSN 0048-9697.

KUMAR, R.; PAL, P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 22, p. 17453-17464, nov. 2015. ISSN 0944-1344.

LI, Z.; JIANG, N.; WU, F.; ZHOU, Z. Experimental investigation of phosphorus adsorption capacity of the waterworks sludges from five cities in China. **Ecological Engineering**, v. 53, n. 11, p. 165-172, 2013. ISSN 0925-8574.

- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Átomo, 2008. ISBN 9788576700838. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=BSI3QwAACAAJ> >. Acesso em: 20 ago.2016.
- LIU, C. C.; LI, Y. S.; CHEN, Y. M.; WANG, M. K.; CHIOU, C. S.; YANG, C. Y.; LIN, Y. A. Biosorption of chromium, copper and zinc on rice wine processing waste sludge in fixed bed. **Desalination**, v. 267, n. 1, p. 20-24, 2 jan. 2011. ISSN 0011-9164.
- MARKOVSKI, J. S.; MARKOVIĆ, D. D.; ĐOKIĆ, V. R.; MITRIĆ, M.; RISTIĆ, M. Đ.; ONJIA, A. E.; MARINKOVIĆ, A. D. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 430-442, 02 jan. 2014. ISSN 1385-8947.
- 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. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, p. 445-458, 2014. ISSN 1980-993X.
- MATOS, A.T.; COSTA NETO, A.M.; LO MONACO, P.A.V.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V.; MARTINS, M.A. Isoterma de adsorção de fósforo em pó coletado no sistema de tratamento de efluentes atmosféricos gerados na indústria siderúrgica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2010. **Anais...** República Dominicana: ABES, 2010a. 1 CD-ROM.
- MATOS, A. T. **Poluição ambiental: impactos no meio físico**. 1. ed. Viçosa: IFV, 2010. 260 p. ISBN 9788572693820.
- _____. **Qualidade do meio físico ambiental: Práticas de laboratório**. 1. ed. Viçosa: UFV, 2012. 150 p. ISBN 9788572694551.
- MATOS, A. T. D.; GARIGLIO, H. A. D. A.; LO MONACO, P. A. V. Deslocamento miscível de cátions provenientes da vinhaça em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 743-749, 2013. ISSN 1415-4366.
- MELO, V. D. F. **Química e Mineralogia do Solo - Parte I**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa: UFV, 2009. ISBN 9788586504044.
- METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLOUS, G. **Wastewater Engineering**:. McGraw-Hill, 2010.
- MEZENNER, N. Y.; BENSMAILI, A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2-3, p. 87-96, 15 abr. 2009. ISSN 1385-8947.
- MINAS GERAIS. Governo do estado de Minas Gerais. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável Conselho Estadual de Política Ambiental -COPAM Secretaria Executiva. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº 1, de 05 de maio de 2008**. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf> >. Acesso em: 26 ago. 2016.

MOREIRA, D. A.; MARTINEZ, M. A.; DE SOUZA, J. A. R.; DE MATOS, A. T.; REIS, C.; BARROS, F. M. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de metais pesados em resíduos da construção civil e demolição. **Revista Ambiente e Água**, v. 5, n. 2, 2010. ISSN 1980-993X.

NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; PHAM, T. Q.; LI, F. M.; NGUYEN, T. V.; BUI, X. T. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study. **Science of The Total Environment**, v. 523, p. 40-49, 8 jan. 2015. ISSN 0048-9697.

NIELSEN, P. H.; MIELCZAREK, A. T.; KRAGELUND, C.; NIELSEN, J. L.; SAUNDERS, A. M.; KONG, Y.; HANSEN, A. A.; VOLLERTSEN, J. A conceptual ecosystem model of microbial communities in enhanced biological phosphorus removal plants. **Water Research**, v. 44, n. 17, p. 5070-5088, 9// 2010. ISSN 0043-1354.

NOVAIS, R. F. **Fertilidade do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. ISBN 8586504084.

NUR, T.; JOHIR, M. A. H.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1301-1307, 25 jul. 2014. ISSN 1226-086X.

OHIO, E. P. A. Cost Estimate Of Phosphorus Removal At **Wastewater Treatment Plants**, 2013.

OLIVEIRA, C. M. B. D.; GATIBONI, L. C.; MIQUELLUTI, D. J.; SMYTH, T. J.; ALMEIDA, J. A. Capacidade máxima de adsorção de fósforo e constante de energia em Latossolo Bruno em razão de diferentes ajustes do modelo Langmuir. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1805-1815, 2014. ISSN 0100-0683.

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, 9// 2015. ISSN 0925-8574.

PARK, H. J.; JEONG, S. W.; YANG, J. K.; KIM, B. G.; LEE, S. M. Removal of heavy metals using waste eggshell. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 12, p. 1436-1441, 2007. ISSN 1001-0742.

PARK, J.-H.; KIM, S.-H.; DELAUNE, R. D.; KANG, B.-H.; KANG, S.-W.; CHO, J.-S.; OK, Y. S.; SEO, D.-C. Enhancement of phosphorus removal with near-neutral pH utilizing steel and FERROnickel slags for application of constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 612-621, 10// 2016. ISSN 0925-8574.

PETTINATO, M.; CHAKRABORTY, S.; ARAFAT, H. A.; CALABRO, V. Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 57-62, 11// 2015. ISSN 0147-6513.

PEYSSON, W.; VULLIET, E. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1290, p. 46-61, 5/17/ 2013. ISSN 0021-9673.

PINHEIRO, B. C. A.; ESTEVÃO, G. M.; SOUZA, D. P. Lodo proveniente da estação de tratamento de água do município de Leopoldina, MG, para aproveitamento na indústria de cerâmica vermelha Parte I: caracterização do lodo. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 19, p. 204-211, 2014. ISSN 1517-7076.

PRATT, C.; PARSONS, S. A.; SOARES, A.; MARTIN, B. D. Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. **Current opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 890-896, 2012. ISSN 0958-1669..

PUTRA, R. S.; TANAKA, S. Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as an entrapping zone for lead in soil by electrokinetic remediation. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 2, p. 208-215, 6 jul.2011. ISSN 1383-5866.

REALI, M. A. P. Principais características quantitativas e qualitativas do lodo de ETAs. In: REALI, M. A. P. (Coord.). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. P. 21-39

RITTMANN, B. E.; MAYER, B.; WESTERHOFF, P.; EDWARDS, M. Capturing the lost phosphorus. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 846-853, 2011. ISSN 0045-6535.

RIO GRANDE DE SUL. Governo do estado do Rio Grande do Sul. Secretaria do Meio Ambiente. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Resolução Consema nº 28/2006. Disponível em: <
http://www.laboratoriogreenlab.com.br/images/legislacoes/CONSEMA_n128_2006.pdf>.
Acesso em: ago. 2106.

RODRIGUES, F. N. **Caracterização dos resíduos da estação de tratamento de água da UFLA e aproveitamento na confecção de tijolos de solo-cimento**. 2015. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos Aplicados em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, , Lavras, MG, 2015.

ROMAR-GASALLA, A.; RIVAS-PÉREZ, I. M.; PARADELO-NÚÑEZ, R.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples, mussel shell, pine-sawdust, and on pyritic, granitic and waste materials. **Geoderma**, v. 280, p. 8-13, 15 out. 2016. ISSN 0016-7061.

ROUT, P. R.; BHUNIA, P.; DASH, R. R. Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1331-1342, 9// 2014. ISSN 2213-3437.

- SANTA CATARINA. Governo do estado de Santa Catarina. **Decreto N° 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei n° 5.793, de 15 de outubro de 1980.** referentes à proteção e à melhoria da qualidade ambiental. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Decretos/1981/dec_14250_1981_protectaomelhoriaqualidadeambiental_sc.pdf>. Acesso em 26 ago. 2016.
- 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, 12 jan. 2015. ISSN 0301-4797.
- SOARES, M. A. R.; QUINA, M. M. J.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Co-composting of eggshell waste in self-heating reactors: Monitoring and end product quality. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 293-301, 11// 2013. ISSN 0960-8524.
- TANTAWY, M. A. Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 415-421, 1// 2015. ISSN 0025-5408.
- VAN GENUCHTEN, M. T. e WIERENGA, P. T. Solute dispersion: coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part. I:** physical and mineralogical methods. Madison, ASA, SSSA, 1986. p. 1025-31.
- VANN HANDELL, A. M., LCGT; MENDONÇA, NM; TEIXEIRA, M; VON SPERLING, M. Remoção biológica de fósforo no sistema de lodo ativado: mecanismos e configurações. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**, p. 227-261, 2009.
- VISSMAN, W.; HAMMER, M. J.; PEREZ, E. M.; CHADIK, P. A. **Water supply and pollution control**. Pearson Prentice Hall New Jersey (NJ), 2011. ISBN 9788120343702.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JOSHI, U. M. Chicken Eggshells Remove Pb(II) Ions from Synthetic Wastewater. **Environmental Engineering Science**, v. 30, n. 2, p. 67-73, Feb 2013. ISSN 1092-8758.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014. 452 p. ISBN 9788542300536.
- WANG, W.; MA, C.; ZHANG, Y.; YANG, S.; SHAO, Y.; WANG, X. Phosphate adsorption performance of a novel filter substrate made from drinking water treatment residuals. **Journal of Environmental Sciences**, v. 45, p. 191-199, 7// 2016. ISSN 1001-0742.
- YADAV, D.; PRUTHI, V.; KUMAR, P. Enhanced biological phosphorus removal in aerated stirred tank reactor using aerobic bacterial consortium. **Journal of Water Process Engineering**, v. 13, p. 61-69, 10 dez. 2016. ISSN 2214-7144.
- YEDDOU, N.; BENSMAILI, A. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. **Desalination**, v. 206, n. 1-3, p. 127-134, 02 maio 2007. ISSN 0011-9164. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406014068>>. Acesso em: dfev. 2017.

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, 12 dez. 2012. ISSN 0958-1669.

ZHANG, S. W.; GUO, Z. Q.; XU, J. Z.; NIU, H. H.; CHEN, Z. S.; XU, J. Z. Effect of environmental conditions on the sorption of radiocobalt from aqueous solution to treated eggshell as biosorbent. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 288, n. 1, p. 121-130, Apr 2011. ISSN 0236-5731.

ZHANG, T.; TU, Z.; LU, G.; DUAN, X.; YI, X.; GUO, C.; DANG, Z. Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 1-8, 3 jan. 2017. ISSN 0301-4797.

ZHENG, X.; SUN, P.; HAN, J.; SONG, Y.; HU, Z.; FAN, H.; LV, S. Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) – A mini-review. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 12, p. 2207-2213, 12// 2014. ISSN 1359-5113.

ZUTHI, M. F. R.; GUO, W. S.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I. Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge and membrane bioreactor processes. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 363-374, 2013. ISSN 0960-8524.