

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO GABRIEL DO CARMO CAMPOS

**PÓS TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO VIA
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
NITROGÊNIO E FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO.**

LONDRINA

2022

JOÃO GABRIEL DO CARMO CAMPOS

**PÓS TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO VIA
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
NITROGÊNIO E FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO.**

**POST TREATMENT OF ANAEROBIC REACTOR EFFLUENT VIA
DISSOLVED AIR FLOTATION AND ADSORPTION FOR REMOVAL OF
NITROGEN AND PHOSPHORUS FROM SANITARY SEWAGE.**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. DSc. Bruno de Oliveira Freitas

LONDRINA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

JOÃO GABRIEL DO CARMO CAMPOS

**PÓS TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO VIA
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
NITROGÊNIO E FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO.**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação apresentado como requisito para obtenção
do título de Bacharel da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 07/dezembro/2022

Prof. Dra. Edilaine Regina Pereira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Constanzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Prof. Dr. Bruno de Oliveira Freitas
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Orientador

LONDRINA

2022

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha eterna rainha-mãe por tudo.

Ao meu querido irmão gêmeo pelo suporte e exemplo.

Ao meu orientador pelos ensinamentos.

RESUMO

O alto teor de nutrientes, como fósforo e nitrogênio em efluentes pode desencadear o crescimento excessivo de algas (eutrofização). O presente estudo teve como objetivo avaliar a remoção desses nutrientes com o uso no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por meio da flotação por ar dissolvido com o uso de zeólita e casca de ovo calcinada, como adsorventes. Os adsorventes foram usados separadamente e em conjunto para avaliação das análises de turbidez, fósforo e nitrogênio. A adsorção oferece várias vantagens, como baixo custo, alta eficiência, seletividade e simplicidade de operação. Os experimentos foram feitos em escala de bancada (Floteste), utilizou-se sulfato de alumínio, como coagulante. Foram divididas em três etapas, a primeira utilizando a zeólita como adsorvente, variando as dosagens coagulante em 5, 10 e 15 mg/L, para promover a remoção de nitrogênio mostrando uma eficiência média de 21,4%, atingindo o máximo 31,7%. A eficiência média na remoção de fosfato foi 68,2% e para diminuição na turbidez foi 66,5%. Na segunda etapa com o estudo do adsorvente casca de ovo calcinada, em quantidades de 0,5, 1 e 2g/L, as análises obtiveram uma eficiência média de 70,2% para remoção de fosfato, alcançando 95% em um tratamento. Para remoção de nitrogênio de 23,7% e diminuição de turbidez de 64,4%, tendo amostras com aumento na turbidez comparada com o esgoto bruto. E na terceira etapa, os adsorventes em conjunto, a eficiência média foi de 61,1% na remoção de fósforo, 21,4 % na remoção de nitrogênio. E apesar da baixa remoção de turbidez, 15,9%, foi possível concluir que o uso desses adsorventes na flotação foi promissor.

Palavras-chaves: Tratamento de esgotos, adsorção, remoção de nutrientes, fósforo, nitrogênio, zeólita, casca de ovo.

ABSTRACT

The high content of nutrients such as phosphorus and nitrogen in effluents can trigger excessive algal growth (eutrophication). The present study aimed to evaluate the removal of these nutrients with the use in the post-treatment of effluents from anaerobic reactors through dissolved air flotation with the use of zeolite and calcined eggshell as adsorbents. The adsorbents were used separately and together to evaluate the turbidity, phosphorus and nitrogen analyses. Adsorption offers several advantages such as low cost, high efficiency, selectivity and simplicity of operation. Analyzes were performed on a bench scale (Flotest), using aluminum sulfate as a coagulant. They were divided into three stages, the first using zeolite as adsorbent, varying the coagulant dosages by 5, 10 and 15 mg/L, to promote nitrogen removal, showing an average efficiency of 21.4%, reaching a maximum of 31.7 %. The average efficiency in removing phosphate was 68.2% and for decreasing turbidity it was 66.5%. In the second stage, with the study of the calcined eggshell adsorbent, in amounts of 0.5, 1 and 2g/L, the analyzes obtained an average efficiency of 70.2% for phosphate removal, reaching 95% in one treatment. For nitrogen removal of 23.7% and turbidity decrease of 64.4, having samples with increased turbidity compared to raw sewage. And in the third step, the adsorbents together, the average efficiency was 61.1% in phosphorus removal, 21.4% in nitrogen removal. And despite the low removal of turbidity, 15.9%, it was possible to conclude that the use of these adsorbents in flotation was promising.

Key-words: Sewage treatment, adsorption, nutrient removal, phosphorus, nitrogen, zeolite, eggshell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modalidades da flotação por ar dissolvido, com pressurização (FAD)	30
Figura 2: Fluxograma da proposta de trabalho	35
Figura 3: Almofariz, pistilo e Zeólita em pó,	36
Figura 4: Casca de ovo após a secagem e depois calcinada	37
Figura 5: Flotest com 3 jarros montado na bancada do laboratório de saneamento.....	38
Figura 6: Etapas dos experimentos com flotação e Adsorção	40
Figura 7: Turbidez residual e percentual de redução.....	42
Figura 8: Gráfico da turbidez residual e desempenho de diminuição na turbidez	43
Figura 9: Concentração residual e remoção de fosfato.....	45
Figura 10: Concentração remanescente de nitrogênio e desempenho para remoção de nitrogênio.....	46
Figura 12: Gráfico da concentração média por percentual de turbidez.....	47
Figura 13: Concentração residual média por percentual de remoção de fosfato.....	49
Figure 14: Concentração residual de nitrogênio e desempenho obtido.....	50
Figura 16: Concentração média residual e percentual de diminuição na turbidez	52
Figura 17: Concentração residual e remoção de fosfato.....	53
Figura 18: Concentração remanescente de nitrogênio e desempenho para remoção de nitrogênio.....	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio	26
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros, método e referência.	36
Tabela 2: Parâmetros operacionais fixados	39
Tabela 3: Quantidades dos adsorventes a serem adicionados separadamente.....	40
Tabela 4: Quantidades dos adsorventes a serem adicionados em conjunto com a flotação	40
Tabela 5: Avaliação preliminar de turbidez	41
Tabela 6: Análises de turbidez com zeólita	43
Tabela 7: Tratabilidade para Fósforo Inorgânico (FOSFATO) com Zeólita.....	44
Tabela 8: Resultados da análise de nitrogênio amoniacal	45
Tabela 9: Análise de turbidez com casca de ovo.....	47
Tabela 10: Resultados da análise de fósforo inorgânico com casca de ovo	48
Tabela 11: Resultados das análises de nitrogênio	49
Tabela 12: Análise de turbidez dos adsorventes em conjunto.....	51
Tabela 13: Tratabilidade para fósforo inorgânico com adsorventes em conjunto.....	53
Tabela 14: Resultados de análise de nitrogênio amoniacal com adsorventes em conjunto	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVO.....	24
2.1. Objetivo geral	24
2.2. Objetivos específicos	24
3. REFERENCIAL TEÓRICO	25
3.1. Reator anaeróbio aplicados ao tratamento de esgoto sanitário	25
3.1.1. Nutrientes no esgoto sanitário - fósforo	26
3.1.2. A flotação por ar dissolvido como pós tratamento para reator anaeróbio.....	27
3.2. Adsorventes.....	31
3.2.1. Uso de zeólitas	32
3.2.2. Cascas de ovos	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Local da coleta	35
4.2. Caracterização do efluente	35
4.3. Preparação da zeólita.....	36
4.4. Preparação da casca de ovo.....	37
4.5. Ensaio preliminares: diagrama de coagulação	37
4.6. Ensaio de tratabilidade por fad e adsorção.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1. Avaliação preliminar do efluente coletado	41
5.2. Análises com a zeólita	42
5.3. Análises com casca de ovo	46
5.4. Avaliação da fad em conjunto com a zeólita + casca de ovo calcinada	50
6. CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

A redução da concentração de fósforo (P) e nitrogênio (N) nos efluentes das estações de tratamento de esgoto doméstico (ETE) é uma das medidas para conter a eutrofização em sistemas aquáticos.

Quando acontece naturalmente, a eutrofização é gradual e muito lenta, entretanto, no processo artificial, quando este é acentuado pelas ações antrópicas, há um aumento desordenado na produção de biomassa, impossibilitando a sua incorporação pelo sistema aquático com a mesma velocidade, provocando, um desequilíbrio ecológico (Souza, 1993; Margalef, 2005). Nutrientes como o nitrogênio e o fósforo são adicionados normalmente no ambiente aquático, através do escoamento superficial e carga proveniente das águas subterrâneas. Entretanto, as atividades humanas intensificam este processo. Fontes tipicamente antropogênicas incluem os esgotos sanitários tratados em estação de tratamento sem a remoção de nutrientes e fertilizantes provenientes do uso agrícola (Smol, 2008)

O processo de eutrofização pode ser controlado por meio do tratamento do esgoto. No entanto, dependendo da carga orgânica afluyente e da classe do corpo receptor, reatores anaeróbicos não são suficientes para tratar o esgoto sanitário dentro dos limites legais, necessitando de unidades para pós tratamento do efluente anaeróbio. Existem várias opções para pós tratamento de efluente, as mais variadas combinações são observadas na literatura, geralmente depois do reator Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB), por exemplo: lodos ativados, biofiltro aerado submerso, filtro biológico percolador e flotação por ar dissolvido (FAD) (VON SPERLING; FREIRE; DE LEMOS CHERNICHARO, 2001; CASAGRANDE; FREITAS; NASCIMENTO, 2016; BRESSANI-RIBEIRO et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2022).

Contudo, a maioria das técnicas para pós tratamento de reatores anaeróbios não removem simultaneamente os macronutrientes nitrogênio e fósforo a nível satisfatório (PENETRA et al., 1999).

Resultados obtidos por CAMPOS et al. (1996), que realizaram estudos preliminares em escala de laboratório, com vistas à avaliação da potencialidade do emprego de pós-tratamento por coagulação/floculação/flotação de efluente de reator anaeróbio tratando esgotos sanitários, visando remoção adicional de DQO, DBO, fósforo, nitrogênio, sólidos suspensos e coliformes, com uso de produtos químicos empregados

para a coagulação, cloreto férrico, o sulfato de alumínio e a cal hidratada, indicaram potencialidade de remoção de DBO superior a 85% e de coliformes fecais superior a 99,999%. O melhor resultado foi obtido através da aplicação de 100 mg/L de cloreto férrico, associada com 50 mg/L de cal. Neste caso, a remoção de DQO e de DBO foram idênticas e iguais a 73%. A remoção de fósforo alcançou 84%, enquanto a de nitrogênio (NTK) chegou a 49%.

Uma alternativa para melhorar a remoção de nitrogênio, contido no efluente anaeróbico, é o uso de adsorventes, por exemplo as zeólitas. A utilização deste adsorvente resultou na remoção de NH_4 e nitrogênio total no efluente, que resultou em concentrações abaixo de 1,5 e 8,0 mg/L, como verificado na literatura Qiang et al. (2019).

Quanto ao fósforo, um adsorvente alternativo que pode ser utilizado para a remoção é a casca de ovo, que segundo os resultados obtidos por Fritzen (2020), demonstraram que a casca de ovo calcinada a 800°C por 2 horas resultou em remoção de fósforo superiores a 85%.

Desta maneira a proposta do presente estudo foi avaliar a aplicação dos adsorventes zeólita e casca de ovo, separadamente e em conjunto, para melhorar a remoção de nutrientes do esgoto sanitário durante a flotação por ar dissolvido.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Tratar efluente de reator anaeróbio via flotação por ar dissolvido em conjunto com adsorventes zeólita e casca de ovo calcinada para remover nutrientes do esgoto sanitário.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência do adsorvente zeólita na remoção de nitrogênio.
- Avaliar a influência do adsorvente casca de ovo calcinada na remoção de fósforo.
- Avaliar a aplicação simultânea dos adsorventes na remoção de nitrogênio e fósforo.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Reator anaeróbio aplicados ao tratamento de esgoto sanitário

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

O tratamento anaeróbio consiste em um processo biológico, no qual diferentes tipos de microrganismos, a exemplo das bactérias, na ausência de oxigênio molecular, transformam os compostos orgânicos complexos, como proteínas, carboidratos e lipídios, em produtos mais simples como metano e gás carbônico (CHERNICHARO, 2001).

A operação do reator visa acelerar a digestão, criando condições favoráveis, tais como manutenção de grande massa de microrganismos ativos, intenso contato entre a matéria orgânica do afluente e a massa de microrganismos do sistema, sob temperatura e pH adequados e presença de elementos macro e micronutrientes.

Nos filtros anaeróbios, o fluxo do afluente ocorre de forma ascendente, porém o fluxo do afluente ocorre através do meio suporte, onde o biofilme fica aderido (Calijuri & Cunha, 2013; Show et al., 2020). Já no Reator UASB, que é a tecnologia mais aplicada para tratamento anaeróbio de esgoto sanitário no Brasil, o sistema é projetado para que o esgoto bruto escoe de forma ascendente através de uma manta de lodo (camada suspensa de microrganismos). Nesta tecnologia, os processos biológicos ocorrem em sequência durante a digestão anaeróbia, que gera subprodutos do processo, como biogás, biomassa e o esgoto tratado, que podem ser facilmente captados.

O reator UASB é a tecnologia mais aplicada para tratamento anaeróbio de esgoto doméstico no Brasil. Sua versão típica é projetada para que o afluente escoe de forma ascendente através de uma manta de lodo (camada suspensa de microrganismos). Nesta tecnologia, os processos biológicos ocorrem em sequência durante a digestão anaeróbia, que gera subprodutos do processo, como biogás, biomassa e o líquido tratado, que podem ser facilmente captados.

Pode-se verificar no Quadro 1 algumas vantagens e desvantagens do tratamento de águas residuárias por digestão anaeróbia.

Quadro 1: Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio

VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> Baixa produção de sólidos, cerca de 5 a 10 vezes inferior a que ocorre nos processos aeróbios; 	<ul style="list-style-type: none"> As bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos;
<ul style="list-style-type: none"> Baixo consumo de energia; 	<ul style="list-style-type: none"> A partida do processo pode ser lenta, na ausência de lodo de semeadura adaptado;
<ul style="list-style-type: none"> Baixa demanda de área; 	<ul style="list-style-type: none"> Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária;
<ul style="list-style-type: none"> Baixos custos de implantação; 	<ul style="list-style-type: none"> A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas;
<ul style="list-style-type: none"> Produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico; 	<ul style="list-style-type: none"> Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis;
<ul style="list-style-type: none"> Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses; 	<ul style="list-style-type: none"> Possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável;
<ul style="list-style-type: none"> Tolerância a elevadas cargas orgânicas; 	<ul style="list-style-type: none"> Remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória;
<ul style="list-style-type: none"> Aplicabilidade em pequena e grande escala; 	
<ul style="list-style-type: none"> Baixo consumo de nutrientes; 	

Fonte: Chernicharo et al. (2001).

3.1.1. Nutrientes no esgoto sanitário - fósforo

Descoberto por Henning Brand, o fósforo (P) é um elemento de origem mineral, localizado no grupo 15, grupo do Nitrogênio, sendo um não-metal, tem como características ser mole, semitransparente e possuir brilho no escuro (DESMIDT, 2014).

Segundo Desmidt (2014), por possuir alta reatividade, o fósforo apresenta elevada tendência de oxidação, não sendo encontrado como um elemento livre. É amplamente distribuído em muitos minerais, principalmente na forma de fosfatos (PO_4^{3-}). O fósforo é o 12º elemento mais abundante na superfície terrestre, estando presente nas rochas fosfáticas.

São várias as aplicações de produtos a base de fosfato, sendo a maioria da produção utilizada na agricultura, como exemplo na produção de pesticidas, fertilizantes

e suplementos alimentares para animais (DESMIDT *et al.*, 2014). Sendo também utilizado para indústria de produtos de limpeza, detergentes e cremes dentais.

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 são convertidas a ortofosfatos, por reações bioquímicas, para serem assimilados pelos organismos (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 águas residuárias produzidas pelos setores industrial e agroindustrial, além do esgoto sanitário (MATOS, 2010).

3.1.2. A flotação por ar dissolvido como pós tratamento para reator anaeróbio

A flotação é um processo que envolve as fases líquida, sólida e gasosa. É utilizada para separar partículas suspensas ou materiais graxos de uma fase líquida. Segundo Metcalf & Eddy (2003) a separação é produzida pela combinação de bolhas de gás, geralmente o ar, com a partícula, resultando num agregado, cuja densidade é menor que a do líquido e, portanto, sobe à superfície do mesmo, podendo ser coletada em uma operação de raspagem superficial (METCALF & EDDY, 2003).

As primeiras experiências, segundo Reali (1991), de aplicação da flotação foram iniciadas em 1907 na área de processamento de minérios, empregada também na indústria de papel e celulose. Posteriormente, após a segunda guerra mundial, com o desenvolvimento industrial, a aplicação da flotação foi ampliada para a recuperação de óleos e gorduras na indústria petroquímica e de óleos vegetais. Nas últimas décadas a flotação tem sido aplicada com sucesso na área industrial (refinarias, curtumes, mecânicas, papel e celulose, etc.), no tratamento de água para abastecimento e no tratamento do lodo, e como tem sido demonstrado em vários casos, é o mais econômico meio de separação de sólido-líquido para uma larga faixa de aplicações (BRATBY, 1983).

Com o desenvolvimento das pesquisas, os parâmetros para o processo de flotação por ar dissolvido vêm sendo estabilizados, tornando o processo técnico-economicamente viável, se comparado com outras alternativas de separação de sólidos e líquidos, e amplamente empregado em vários campos do tratamento de águas residuárias em todo o mundo.

Estudos desenvolvidos nas universidades e companhias estaduais de saneamento, como a do estado do Paraná, a SANEPAR (Jürgensen & Richter, 1994), e de Brasília, a CAESB (Pinto Filho & Brandão, 2000), e, ainda, pela Universidade de São Paulo-USP, através da Escola de Engenharia de São Carlos (Campos *et al.*, 1996), confirmaram a viabilidade do emprego da FAD como pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios (AISSE *et al.*, 2001).

O pós-tratamento utilizando o sistema de flotação remove principalmente sólidos em suspensão e, quando em combinação com agentes coagulantes, pode remover nutrientes, principalmente o fosfato. Aisse et al. (2001) reforça que entre os benefícios da flotação está a “redução dos teores de gases odoríferos, além de elevar o nível de oxigênio dissolvido, o que resulta num efluente de melhor qualidade”.

Existem várias técnicas de flotação que, quando utilizadas, busca-se sempre a separação sólido-líquido, os processos são geralmente classificados de acordo com o método de produção de microbolhas.

Na flotação por ar disperso, a formação de bolhas de ar é feita por agitação do líquido, à pressão atmosférica, e os diâmetros das bolhas produzidas são relativamente grandes, cerca de 1.000 μm , quando comparados com o tamanho dos sólidos (MAIA; BEZERRA, 1981).

Na flotação por ar dissolvido (FAD), as bolhas são produzidas pela supersaturação do líquido com o ar, podendo ser efetuada a vácuo ou a pressão. Esse é um método que proporciona vantagens no tratamento de esgoto sanitário, que produz microbolhas na ordem de 30 a 120 μm sob pressurização de 140 a 350 KPa. As vantagens da flotação por ar dissolvido são as possibilidades de flexibilidade do processo, por exemplo a faixa de pressão de trabalho, possibilita o controle da quantidade de ar desprendida que, aliada ao pequeno tamanho das bolhas formadas, pode melhorar o desempenho da unidade (AISSE et al., 2001).

A principal função das microbolhas de ar no processo de FAD é diminuir a densidade dos conjuntos “flocos+bolhas” em relação a densidade da água, assim quanto maior o volume de bolhas ligadas aos flocos, menor a densidade relativa e maior a

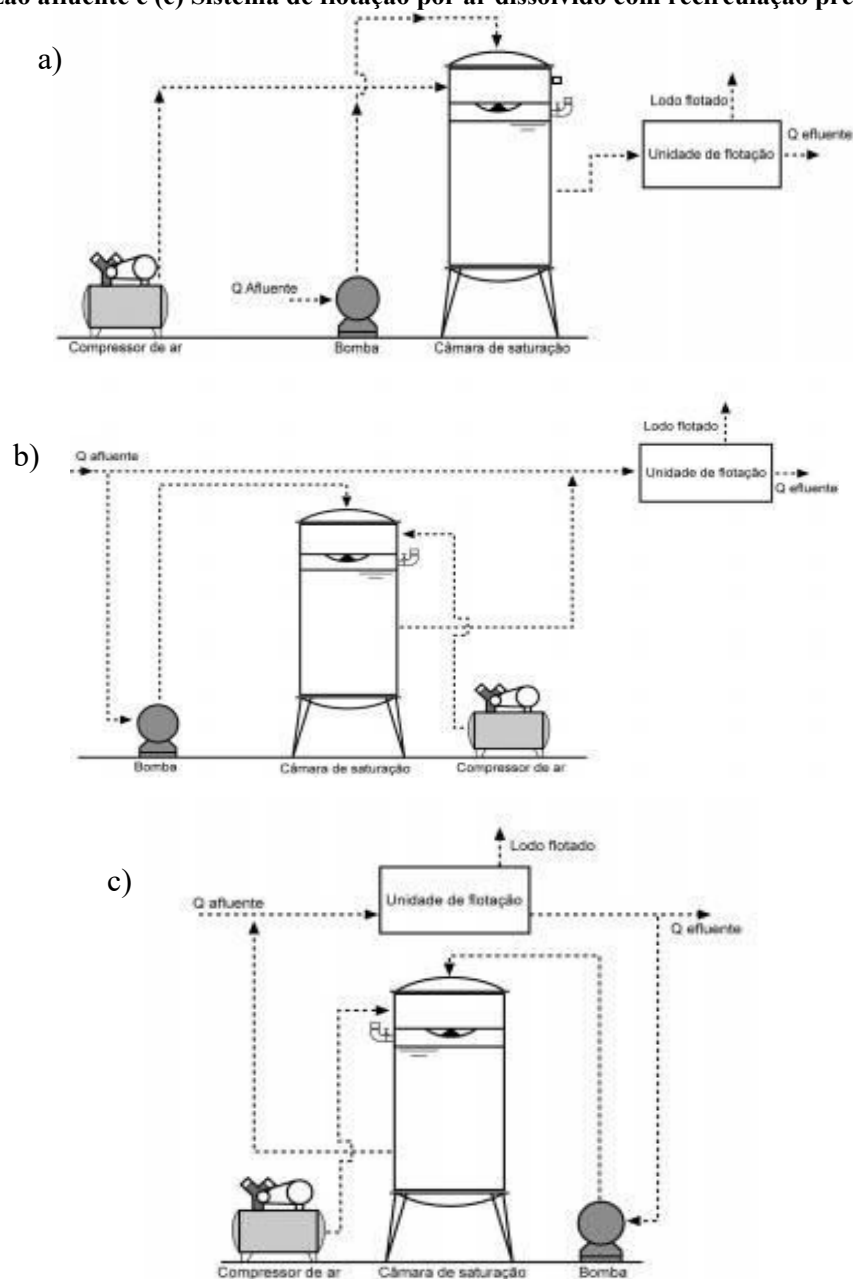
velocidade ascendente dos conjuntos “flocos+bolhas”. Outras características das microbolhas, quando utilizada em tratamento de esgoto, são o aumento do nível de oxigênio dissolvido e o arraste dos gases odoríferos para fora do efluente final (AISSE et al., 2001).

Para a flotação por ar dissolvido, quanto menor o tamanho médio das microbolhas de ar geradas no flotador, mais eficiente será o processo, pois maior será a probabilidade de colisão entre as bolhas de ar e os flocos em suspensão.

Os sistemas de FAD são denominados dependendo do método de pressurização empregado: pressurização total, parcial e com recirculação, como ilustra a Figura 1.

Na flotação por ar dissolvido com pressurização total do efluente, toda a vazão afluente é pressurizada (Figura 1a). Na flotação por ar dissolvido com pressurização parcial do afluente, somente uma parte da vazão afluente é pressurizada (Figura 1b). Já na flotação por ar dissolvido com recirculação pressurizada ocorre a pressurização de uma parcela do afluente já clarificado, recirculando e misturando com o afluente. Esta opção é aconselhável na presença de partículas frágeis, como flocos (Figura 1c), sendo esta opção a mais utilizada no tratamento de esgotos sanitários.

Figura 1: Modalidades da flotação por ar dissolvido, com pressurização (FAD):
a) Sistema com pressurização total da vazão afluyente; (b) Sistema com pressurização parcial da vazão afluyente e (c) Sistema de flotação por ar dissolvido com recirculação pressurizada.



Fonte: Reali (1991)

Para o bom desempenho do processo também é necessário que se promova a coagulação química e a floculação das partículas dispersas no esgoto. O efluente de reatores anaeróbios pode conter uma variedade de impurezas, destacando-se partículas coloidais e substâncias húmicas. Essas impurezas apresentam carga superficial negativa, impedindo que as mesmas se aproximem uma das outras. Para que essas impurezas possam ser removidas por flotação é preciso alterar algumas características da água e,

consequentemente das impurezas, através da coagulação e da floculação (DANTAS et al., 2008).

3.2. Adsorventes

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, por exemplo, o fosfato, é denominado adsorvato.

O processo de adsorção refere-se à transferência de um soluto em fase líquida para um adsorvente em fase sólida (Rittmann et al., 2011). O mecanismo de remoção está baseado no desequilíbrio das forças de atração, que são responsáveis pela adsorção. Desta forma, a adsorção física pode ocorrer a partir das interações de van der Waals e a adsorção química, através de ligações entre a molécula de adsorvente e a espécie adsorvida (Dabrowski, 2001). A técnica de adsorção é utilizada em processos de tratamento de águas residuárias desde 1950, com a adição de carvão ativado durante o processo de coagulação, seguido de remoção por sedimentação e filtração; e, desde então, a técnica de adsorção vem sendo utilizada para o tratamento de águas residuárias, utilizando uma variada gama de adsorventes (Rittmann et al., 2011).

Segundo Ali et al. (2012), os materiais utilizados para adsorção podem ser de origem orgânica natural, ou seja, materiais com alto teor de carbono, como plantas, animais, resíduos de frutas, casca de arroz, algas, musgo de turfa, queratina etc.; orgânica industrial, como produtos e subprodutos de indústrias de petróleo, fertilizantes, papel e celulose; e inorgânica, como: solo, argila, minérios, rochas, zeólitas e óxidos e hidróxidos de metais.

O adsorvente, para cumprir sua função, deve por essa razão, ser poroso, o que permite que ocorra a difusão do adsorvato em seu interior (ALLEONI, 2009; BARROW, 2008; NOVAIS, 2007).

Entre os materiais de maior potencial de exploração destaca-se os alumino silicatos e os resíduos agrícolas como casca de ovo calcinado, casca de arroz, resíduos das indústrias de suco de fruta e concha de caracóis (KÖSE; KIVANÇ, 2011; PANAGIOTOU et al., 2018) (YADAV et al., 2015), (OLADOJA et al., 2012).

3.2.1. Uso de zeólitas

Em 1756 o mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt descobriu o mineral estibita, a este mineral foi dado o nome zeólita, do grego “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedra que ferve”, pois Cronstedt observou que ao aquecê-la havia liberação de vapor de água. Atualmente, o termo zeólita corresponde a uma classe de minerais naturais e sintéticos.

Segundo o autor Luz (1995), “zeólitas são compostas por um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São alumínio silicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos”. A composição desse mineral permite uma transferência de matéria entre espaços intracristalinos, sendo esse processo limitado. Apenas ingressam ou saem do espaço moléculas com dimensões menores a um valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (LUZ, 1995).

As zeólitas naturais são utilizadas na agricultura, melhorando a qualidade do solo, favorecendo a retenção de nutrientes e água, no tratamento de águas residuárias industriais visando a remoção de metais pesados, no tratamento de água, na purificação e separação industrial de gases, em controles de odor e na nutrição (LUZ, 1995).

De acordo Sardá (2006), que estudou a influência da vazão sobre a cinética de adsorção da amônia por zeólitas. Analisando vazões de 50 mL/min a 100 mL/min, foi observado que quanto menor a vazão maior a remoção.

Segundo Silva (2007) apud Vaclavik (2010) este fenômeno ocorre devido ao fato de o tempo de resistência do fluido no leito ser maior. O autor avaliou a vazão de 71,67 mL/min, no experimento a eficiência na remoção de amônia foi de 94,1%.

Um importante fator para melhor eficiência de remoção do elemento desejado é a relação da massa de zeólita por volume de solução, assim quanto maior for a razão (massa de zeólita/volume da solução) melhor será a eficiência de remoção do nutriente (FUNGARO et al. 2002). Outra característica de interesse para o melhor desempenho da adsorção é a relação silício/alumínio na zeólita, pois esta influência na capacidade de troca catiônica, ou seja, quanto menor a relação Si/Al maior a capacidade de remoção (SARDÁ, 2006).

3.2.2. Cascas de ovos

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a produção de ovos de galinha no Brasil foi a sexta maior do mundo, em 2014 (FAO, 2014), sendo produzidas cerca de 39 bilhões de unidades de ovos, levando-se em consideração apenas as granjas com número maior a 10.000 aves.

Nos últimos anos ocorreu um grande aumento no mercado de produtos à base de ovos, com a crescente demanda dos consumidores pelo produto. Independentemente do produto a base de ovo produzido, a geração de resíduos na operação está associada à casca de ovo *in natura* (COIN) obtida a partir de processamento da matéria-prima (ovos em casca).

A produção de ovos no Brasil no ano de 2021 teve alta de 9,12% em relação a 2020, com 53,533 bilhões de ovos produzidos, segundo dados da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), (ABPA, 2021). Com um peso médio de 60 g por ovo (STADELMAN, 2000), estima-se que cerca de 261,4 mil toneladas do resíduo foram produzidas no ano de 2021, apenas no Brasil, constituindo-se em um resíduo abundante para ser aproveitado. No entanto, os mesmos são comumente descarregados e descartados em aterros sanitários (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013).

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 nesse estudo que em 2015, foram descartadas 274 mil toneladas de cascas, considerando uma massa média de 63,0 g para cada ovo.

A casca de ovo *in natura* apresenta em sua composição, uma série de componentes químicos essenciais que podem, por exemplo, ser utilizados como 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; BENSMALI, 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.

Diante de suas características, a COIN tem sido estudada para tratamentos de esgoto, remediações de solo e tratamento de poluições atmosféricas (MITTAL et al.,

2016). É comum a calcinação e/ou incorporação aditiva para aumentar a seletividade e capacidade de sorção para poluentes específicos (OLIVEIRA et al., 2015).

Segundo (GURU, DASH, 2014), o interesse em COIN como adsorvente é principalmente associado às seguintes características:

- i) Grupo carbonato, que possui propriedades de troca catiônica, aumenta o pH e a densidade de carga negativa da superfície, levando à atração de íons metálicos com carga positiva;
- ii) Grupos funcionais de proteínas, que podem ligar íons metálicos e formar ligações iônicas,
- iii) Ca (II) na superfície CO, que permite a permuta iônica com metais. Como a COIN é composto principalmente por CaCO_3 , espera-se que ele seja um adsorvente do tipo calcita.

Mezener e Bensmaili (2009) utilizaram um composto derivado da adsorção de ferro em cascas de ovo trituradas, denominado pelos autores como *iron hydroxide-eggshell*, para remoção de fósforo de água residuária. Os autores avaliaram a capacidade de adsorção/precipitação de fósforo por meio das isotermas 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.

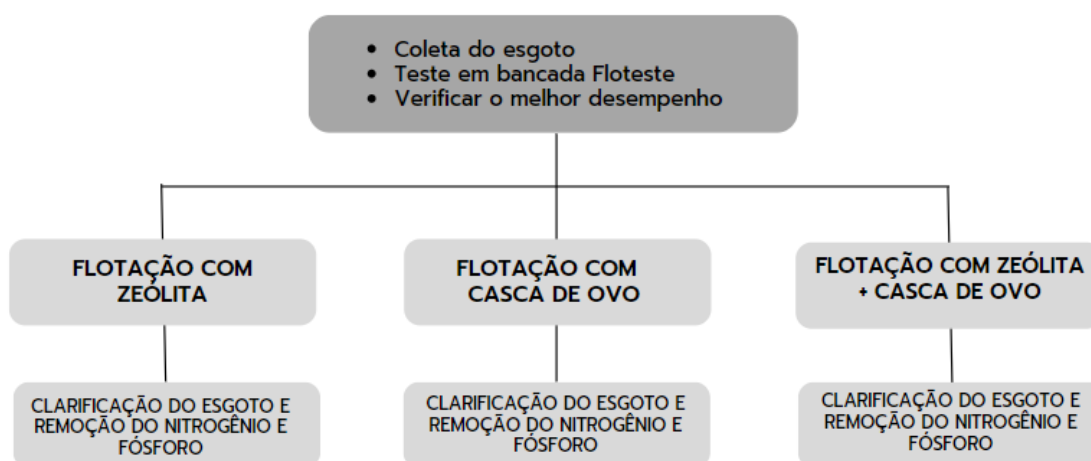
Oliveira et al. (2015) avaliaram o efeito da casca de ovo triturada e calcinada no processo de adsorção/precipitação de fósforo. A calcinação ocorreu sob temperatura de 900 °C, com intuito de converter carbonato de cálcio (CaCO_3) a óxido de cálcio (CaO). Os autores concluíram que a casca de ovo triturada e calcinada, demonstrou ser eficaz na redução da concentração de fósforo presente em água residuária sintética. Essa capacidade de remoção (precipitação) é decorrente da formação de sais de baixa solubilidade com o óxido de cálcio carbonatado presente no resíduo calcinado.

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

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido de acordo com o fluxograma apresentado na figura 2.

Figura 2: Fluxograma da proposta de trabalho



Fonte: Autoria própria

4.1. Local da coleta

O esgoto utilizado para o estudo foi coletado em uma ETE do Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE), na cidade de Ibiporã-PR. O efluente das lagoas anaeróbias foi coletado uma vez semanalmente, durante 4 semanas, armazenado em bombona plástica de 50 litros e transportado para laboratório de saneamento da UTFPR Londrina, os ensaios de tratabilidade foram efetuados logo após a coleta.

4.2. Caracterização do efluente

Os parâmetros que foram monitorados antes dos ensaios de coagulação, floculação e flotação/adsorção estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros, métodos e referência.

Parâmetro	Método	Referência
pH	4500 H ⁺ B	(APHA, 2012)
N-amoniacal	4500 NH ₃ C	(APHA, 2012)
P-PO ₄ ³⁻	4500-PE	(APHA, 2012)
Turbidez	-	(APHA, 2012)

Fonte: Autoria própria

4.3. Preparação da zeólita

Foi utilizada um produto comercializado pela empresa Klintex, zeólita natural, composta por minerais de heulandita, mordenita e dinoptiolita, com coloração cinza esverdeada, utilizada para a remoção de amônia, fosfatos e nitratos.

Segundo Kurama (1996), a granulometria do adsorvente influencia na adsorção, por isso a zeólita foi utilizada na forma de pó (Figura 3). Para a preparação do adsorvente com zeólita comercial utilizou-se um almofariz e pistilo, para moer os grãos. O pó selecionado para o experimento foi o material que passou através de uma peneira com abertura de 0,300 mm.

Figura 3: Almofariz, pistilo e Zeólita em pó,



Fonte: Autoria própria

4.4. Preparação da casca de ovo

As amostras de cascas de ovos in natura (COIN) foram coletadas em casa, a partir do consumo próprio e depois foram preparadas para os ensaios de adsorção.

Para remover impurezas e poluentes, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa por 24 horas a 100° C. Após a secagem, as cascas de ovo foram calcinadas em uma mufla a 800 °C por 2 horas, denominada CO800 (KÖSE e KIVANÇ; 2011; PANAGIOTOU et al., 2018).

Panagiotou et al. (2018) concluíram em seu estudo que diâmetros de partículas inferiores a 1 mm apresentaram uma capacidade de adsorção de fósforo melhorada, que está relacionada ao aumento da área superficial específica. Por isso, as cascas de ovo calcinadas foram moídas com almofariz e pistilo. O pó selecionado para o experimento foi o material que passou através de uma peneira com abertura de 0,300 mm.

Figura 4: Casca de ovo após a secagem e depois calcinada



Fonte: Autoria própria

4.5. Ensaio preliminares: diagrama de coagulação

Após as análises do efluente anaeróbio, realizou-se ensaios de coagulação/floculação com sulfato de alumínio em dosagens pré determinadas de 5; 10; e 15 mg/L (dosagens na forma de alumínio) e valores de pH inicial iguais a 5, 7, e 9, que combinados totalizaram vinte e cinco ensaios analisados em triplicata. Segundo Aisse

(2001), o pH apropriado para coagulação está na faixa de 6,5 a 7,5, mas com o diagrama de coagulação foi possível verificar quais os melhores valores de pH para o efluente.

Para desenvolver o diagrama de coagulação foi utilizado o equipamento floteste (modelo 218 – 6LDB, Nova ética, Brasil), que é comumente empregado em ensaios de tratabilidade de água residuária em escala de bancada (verificar Figura 5), com agitação suficiente para propiciar a mistura rápida, em seguida agitação menos intensa para a floculação, para simular a coagulação, floculação e a flotação por ar dissolvido. Após esse procedimento foi verificado o desempenho em termos de redução de turbidez. Do total de nove testes, em triplicata, foram selecionados três dosagens e valores de pH, para avaliação da flotação com aplicação dos adsorventes.

Figura 5: Flotest com 3 jarros montado na bancada do laboratório de saneamento



Fonte: Autoria própria

Os parâmetros operacionais utilizados no teste de bancada foram selecionados de acordo com os trabalhos de Fagundes (2010) e Casagrande (2014). Verificar a Tabela 2.

Os parâmetros, gradiente de mistura rápida (G_{mr}), tempo de mistura rápida (T_{mr}), gradiente de floculação (G_{floc}), pressão de saturação (P_{sat}), taxa de recirculação (R) e velocidade de flotação (V_f) seguiram as recomendações de Ariano (2009). O tempo de coleta (T_{ci}) foi calculado usando o método de Dantas (2008), dividindo a altura da saída do jarro do Jarteste pela velocidade de flotação (V_f) previamente estipulada/calculada. O tempo de floculação (T_{floc}) foi fixado em 10 minutos por ser o menor tempo sugerido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 12209/11.

Tabela 2: Parâmetros operacionais fixados

Parâmetro	Valores
Gmr	800 s ⁻¹
Tmr	15 s
Gfloc	80 s ⁻¹
Tfloc	10 min
Psat	5 bar
R	20 %
Tci	30 s
Vf	16 cm.min ⁻¹

Fonte: Autoria própria

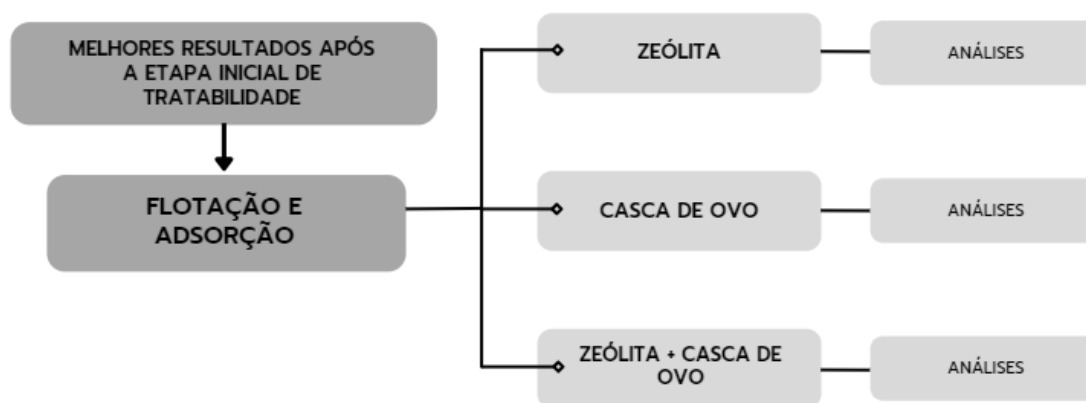
Após o abastecimento dos jarros a câmara de saturação foi preenchida com água potável, a pressão era regulada para 4 Bar, o fluxo de ar por um período de 5 minutos. Depois desta etapa as pás do floteste eram ajustadas para rotação de 400 rpm, o coagulante foi lançado nos jarros simultaneamente e computado 15 segundos, a rotação das pás era ajustada para 80 rpm, deixando a mistura lenta ocorrer por um período de 10 minutos e então a água saturada era adicionada até atingir a marca de 20% do jarro, referente a 20% de recirculação, 30 segundos depois a amostra era coletada.

4.6. Ensaios de tratabilidade por fad e adsorção

O ensaio de tratabilidade foi desenvolvido em escala de bancada, utilizando o jarreste (descrito no tópico 4.5).

As três melhores dosagens e valores de pH da etapa inicial foram utilizados para o experimento de flotação com aplicação de adsorvente, conforme a Figura 6.

Figura 6: Etapas dos experimentos com flotação e Adsorção



Fonte: Autoria própria

O adsorvente foi adicionado ao efluente no início da etapa de floculação. As quantidades dos adsorventes, zeólita e casca de ovo foram selecionadas de acordo com estudos prévios (FRITZEN, 2020; KÖSE E KIVANÇ, 2011; MUSCARELLA et al., 2021). As doses avaliadas estão descritas na Tabela 3 e 4. Segundo Aisse (2001), o pH apropriado para coagulação está na faixa de 6,5 a 7,5, porém valores de pH acima e abaixo dessa faixa foram empregados para avaliar a influência do parâmetro no desempenho do sistema de flotação com adsorvente.

Tabela 3: Quantidades dos adsorventes a serem adicionados separadamente

ADSORVENTES						
Coagulante (mg/l)	Etapa 1 – ZEÓLITA			Etapa 2 - CASCA DE OVO		
	Dose 1 (mg/l)	Dose 2 (mg/l)	Dose 3 (mg/l)	Dose 1 (g/l)	Dose 2 (g/l)	Dose 3 (g/l)
5	25	50	100	0,5	1	2
10	25	50	100	0,5	1	2
15	25	50	100	0,5	1	2

Fonte: Autoria própria

Tabela 4: Quantidades dos adsorventes a serem adicionados em conjunto com a flotação

Etapa 3 - ZEÓLITA + CASCA DE OVO						
Coagulante (mg/l)	Dose 1 zeólita (mg/l)	Dose 1 casca de ovo (g/l)	Dose 2 zeólita (mg/l)	Dose 2 casca de ovo (g/l)	Dose 3 zeólita (mg/l)	Dose 3 casca de ovo (g/l)
	5	25	0,5	50	1	100
10	25	0,5	50	1	100	2
15	25	0,5	50	1	100	2

Fonte: Autoria própria

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação preliminar do efluente coletado

Nessa etapa, foi avaliado a influência de três valores de pH (5, 7 e 9) com a adição do sulfato de alumínio como coagulante. Os resultados são apresentados na Tabela 5. O esgoto foi coletado no dia 05 de maio e realizada a avaliação preliminar no mesmo dia. O efluente da lagoa anaeróbio apresentou valores médios de pH e turbidez igual a 7,54 e 51,07 NTU respectivamente. Foram divididos em 4 grupos, sendo o primeiro o esgoto broto, sem adição e alteração do pH, no grupo 1, tratamentos A, B, C com mudança no pH para 5. No grupo 2, tratamentos D,E,F com pH 7 e grupo 3, tratamentos G,H, I com pH 9, Sendo os três grupos com adição do coagulante sulfato de alumínio.

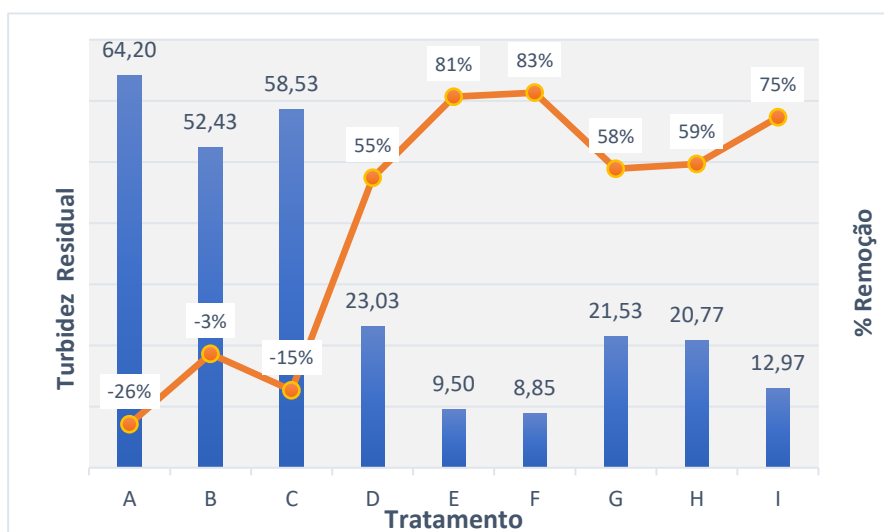
Tabela 5: Avaliação preliminar de turbidez

Tratamento	Sulfato de alumínio (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)			Média	Desvio padrão
Efluente anaeróbio	-	7,83	50,9			51,07	0,153
	-	7,62	51,1				
	-	7,16	51,2				
A	5		65	63,5	64,1	64,20	0,755
B	10	5	52,5	52,2	52,6	52,43	0,208
C	15		56,8	58,6	60,2	58,53	1,701
D	5		22,1	22,4	24,6	23,03	1,365
E	10	7	9,88	9,55	9,08	9,50	0,402
F	15		8,74	8,79	9,01	8,85	0,144
G	5		21,1	20,8	22,7	21,53	1,021
H	10	9	22	19,5	20,8	20,77	1,250
I	15		14	11,6	13,3	12,97	1,234

Fonte: Autoria própria

Nos tratamentos com pH 5 (A, B, C) apresentaram um aumento na turbidez com média de 64,2 NTU, 52,43 NTU e 58,53 NTU respectivamente. Já os tratamentos com pH 7 e 9 o desempenho foi acima de 55%. Como demonstrado na Figura 7.

Figura 7: Turbidez residual e percentual de redução



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que o esgoto com valor de pH 7, tratamentos D, E, F, com adição de sulfato de alumínio igual a 5, 10 e 15mg/L respectivamente, foram obtidos os melhores resultados para remoção da turbidez comparado com o esgoto bruto do teste, resultou em redução de 81 e 83% nos tratamentos E e F.

5.2. Análises com a zeólita

Nessa etapa utilizou-se o adsorvente zeólita, e para avaliação da sua influência foram monitorados os parâmetros turbidez, fósforo e nitrogênio, divididos em frascos de 4 grupos. O primeiro continha apenas o esgoto bruto (frasco 0), o segundo grupo com três tratamentos (1, 2 e 3) variando na dose do coagulante em 5, 10 e 15mg/L, e nos demais grupos (tratamentos 4 a 12) variando também a dose do adsorvente em 25, 50 e 100mg/L.

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises de turbidez em cada tratamento, realizada em triplicata (colunas 1,2 e 3) e obtida sua média. Para o esgoto bruto foi obtido o valor médio de 50,47 NTU. Observa-se a influência positiva do coagulante sulfato de alumínio sobre a turbidez, sob as condições avaliadas, quando aumentou a dosagem do coagulante, a remoção da turbidez aumenta.

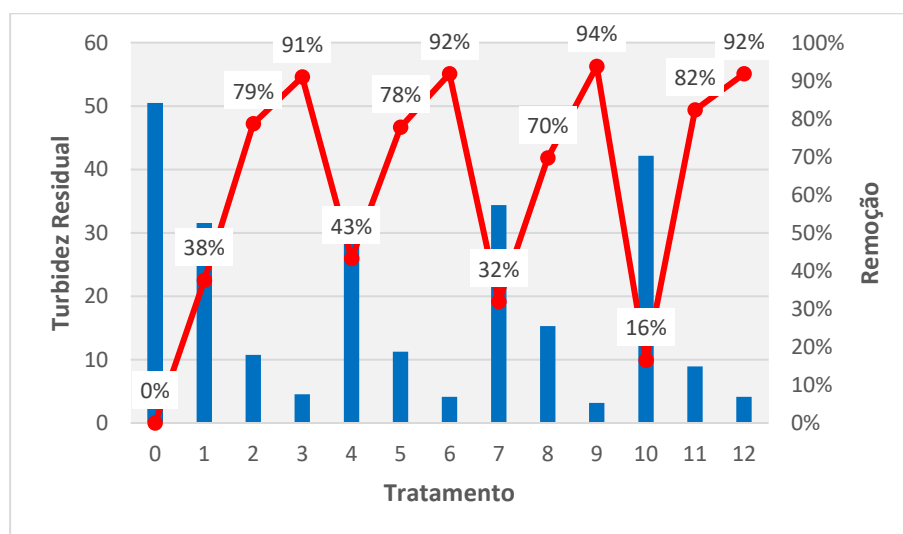
Tabela 6: Análises de turbidez com zeólita

Tratamento	Dose de zeólita (mg/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Turbidez Residual			Média	Desvio Padrão
0	-	-	51,2	49,6	50,6	50,47	0,81
1	-	5	29,6	34,5	30,5	31,53	2,61
2	-	10	10,2	10,4	11,7	10,77	0,81
3	-	15	4,78	4,29	4,58	4,55	0,25
4		5	28,3	29,1	28,6	28,67	0,40
5	25	10	10,8	11,3	11,6	11,23	0,40
6		15	4,05	4,03	4,36	4,15	0,19
7		5	34	34,4	34,7	34,37	0,35
8	50	10	14,4	15,5	16	15,30	0,82
9		15	2,88	3,2	3,41	3,16	0,27
10		5	42,7	42,1	41,7	42,17	0,50
11	100	10	9,08	8,92	8,79	8,93	0,15
12		15	3,83	4,14	4,48	4,15	0,33

Fonte: Autoria própria

Os resultados de turbidez residual e desempenho podem ser verificados na Figura 8. Os tratamentos 4 a 12 com zeólita obtiveram redução média de 66,5% na turbidez, e os tratamentos com dosagem de coagulante de 15mg/L (3, 6, 9 e 12) resultaram nos melhores desempenhos, mais de 90% de redução.

Figura 8: Gráfico da turbidez residual e desempenho de diminuição na turbidez



Fonte: Autoria própria

Os resultados para remoção de fósforo inorgânico – fosfato, foram realizadas em triplicata (colunas 1, 2 e 3) e obtidos a média de cada tratamento, os resultados estão na Tabela 7. A concentração de fosfato no esgoto bruto foi de 3,76 mg/L, sendo o menor resultado encontrado nos tratamentos com 15 mg/L de sulfato de alumínio, tratamentos 3, 6, 9 e 12, observa-se que com o aumento da dosagem de coagulante tem-se uma menor concentração residual de fosfato.

Tabela 7: Tratabilidade para Fósforo Inorgânico (FOSFATO) com Zeólita

Tratamento	Dose de Zeólita (mg/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Fosfato Residual			Média	Desvio Padrão
0	-	-	0,38	0,37	0,38	3,76	0,005
1	-	5	0,22	0,22	0,22	2,17	0,002
2	-	10	0,25	0,25	0,25	2,52	0,003
3	-	15	0,02	0,00	0,02	0,13	0,012
4		5	0,13	0,13	0,13	1,31	0,003
5	25	10	0,07	0,07	0,07	0,74	0,001
6		15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000
7		5	0,35	0,35	0,35	3,49	0,001
8	50	10	0,16	0,16	0,16	1,60	0,002
9		15	0,01	0,03	0,01	0,17	0,007
10		5	0,15	0,15	0,15	1,49	0,001
11	100	10	0,16	0,15	0,16	1,57	0,003
12		15	0,05	0,04	0,05	0,47	0,005

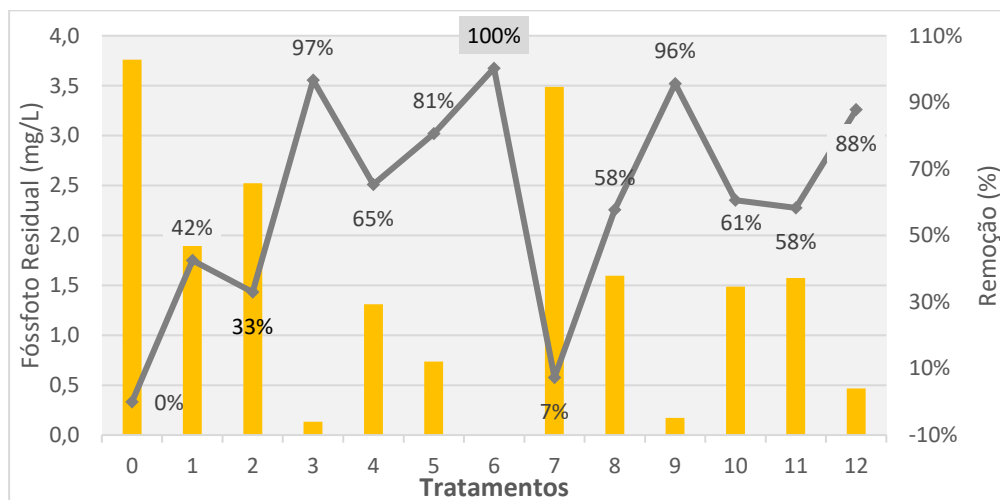
Fonte: Autoria própria

Destacando o tratamento 6, que continha 25 mg/L de zeólita e 15 mg/L de sulfato de alumínio, a concentração de fosfato ficou abaixo do limite de detecção, podendo-se considerar remoção de 100%. No tratamento 7, com doses de 50 mg/L de zeólita e 10 mg/L de coagulante, o residual de fosfato foi de 3,49 mg/L, a remoção foi apenas 7%, a menor entre os tratamentos avaliados. Pode-se observar os demais resultados de remoção na Figura 9, os tratamentos 4 a 12 com zeólita obtiveram uma remoção média de 68,2%.

Segundo Fungaro et al (2002) a relação da massa de zeólita por volume de solução é um importante fator para melhor eficiência de remoção do elemento desejado. Assim quanto maior for a razão (massa de zeólita/volume da solução) melhor será a eficiência de remoção do nutriente.

Estudo desenvolvido por Luz (1996) demonstrou que a alta eficiência de adsorção está relacionada com a grande área superficial, características de volume de poros, distribuição do tamanho de poros e a área superficial.

Figura 9: Concentração residual e remoção de fosfato



Fonte: Autoria própria

Os tratamentos para remoção de nitrogênio amoniacal, foram realizadas em duplicata, os resultados podem ser verificados na Tabela 8. No esgoto bruto a concentração foi igual a 35,28 mg/L, foi obtido uma pequena remoção nos tratamentos de 1 a 12.

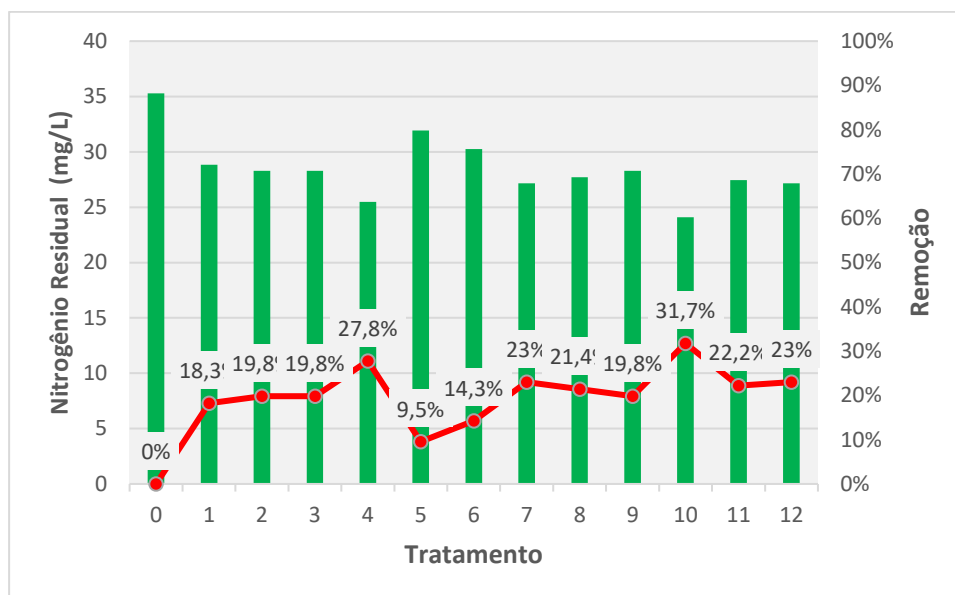
Tabela 8: Resultados da análise de nitrogênio amoniacal

Tratamento	Dose de zeólita (mg/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Nitrogênio Residual		Média	Desvio Padrão
0	-	-	35,8	34,7	35,3	0,1
1	-	5	28,6	29,1	28,8	0,1
2	-	10	27,4	29,1	28,3	0,2
3	-	15	28,6	28,0	28,3	0,1
4	-	5	25,2	25,8	25,5	0,1
5	25	10	40,9	23,0	31,9	2,3
6	-	15	25,2	35,3	30,2	1,3
7	-	5	26,9	27,4	27,2	0,1
8	50	10	28,0	27,4	27,7	0,1
9	-	15	28,0	28,6	28,3	0,1
10	-	5	25,2	23,0	24,1	0,3
11	100	10	28,0	26,9	27,4	0,1
12	-	15	26,3	28,0	27,2	0,2

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos para remoção de nitrogênio podem ser verificados na Figura 10, os desempenhos variaram entre de 20% a 27% de eficiência, com média igual a 21,4%.

Figura 10: Concentração remanescente de nitrogênio e desempenho para remoção de nitrogênio



Fonte: Autoria própria

5.3. Análises com casca de ovo

Nessa etapa foi utilizado o adsorvente casca de ovo. As análises de turbidez, fósforo e nitrogênio foram efetuadas para monitoramento desta etapa do estudo, divididos em frascos de 4 grupos, o primeiro continha apenas o esgoto bruto coletado no dia 3 de março (tratamento 13), o segundo grupo com três frascos (14, 15 e 16) variando na dose do coagulante em 5mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L, e nos demais grupos (tratamentos 17 a 25) variando nesses também a quantidade do adsorvente em 0,5 g/L, 1 g/L e 2 g/L.

A Tabela 9 apresenta os resultados para residual de turbidez, foram realizadas em triplicata (colunas 1, 2 e 3) e obtida a média de cada tratamento. A turbidez para o esgoto bruto resultou em 90,57 NTU. O residual de turbidez diminui inversamente proporcional com a quantidade do adsorvente.

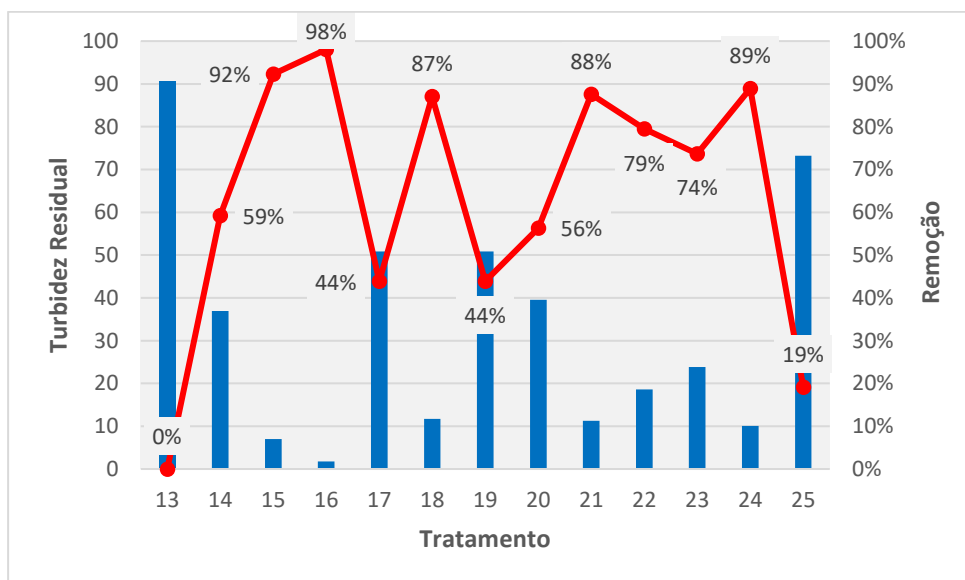
Tabela 9: Análise residuais de turbidez com adsorvente casca de ovo

Tratamento	Dose de casca de ovo (g/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Turbidez Residual			Média	Desvio Padrão
13	-	-	91,9	88,3	91,5	90,57	1,97
14	-	5	37,7	36,4	36,7	36,93	0,68
15	-	10	7,07	6,95	6,98	7,00	0,06
16	-	15	1,86	1,74	1,71	1,77	0,08
17		5	51	50,8	50,7	50,83	0,15
18	0,5	10	11,4	11,3	12,5	11,73	0,67
19		15	51	52	49,5	50,83	1,26
20		5	38,8	40,2	39,7	39,57	0,71
21	1	10	10,8	11,6	11,3	11,23	0,40
22		15	17,5	19,1	19,2	18,60	0,95
23		5	25,4	23,1	23	23,83	1,36
24	2	10	10,5	9,7	9,9	10,03	0,42
25		15	74,3	74,6	70,8	73,23	2,11

Fonte: Autoria própria

Na Figura 12 verifica-se os resultados de turbidez e a eficiências de remoção. Verifica-se a média dos tratamentos, 17 a 25, com casca de ovo de 64,4% de redução na turbidez.

Figura 11: Gráfico da concentração média por percentual de turbidez



Fonte: Autoria própria

Os melhores resultados de redução de turbidez foram obtidos nos tratamentos com dose de 10 mg/L de coagulante, atingindo uma média de 88%, nos tratamentos 18, 21 e 24.

Já no tratamento 25 (2 g/L de casca de ovo + 15 mg/L de sulfato de alumínio), proporcionou uma baixa redução, 19%, comparado com os demais.

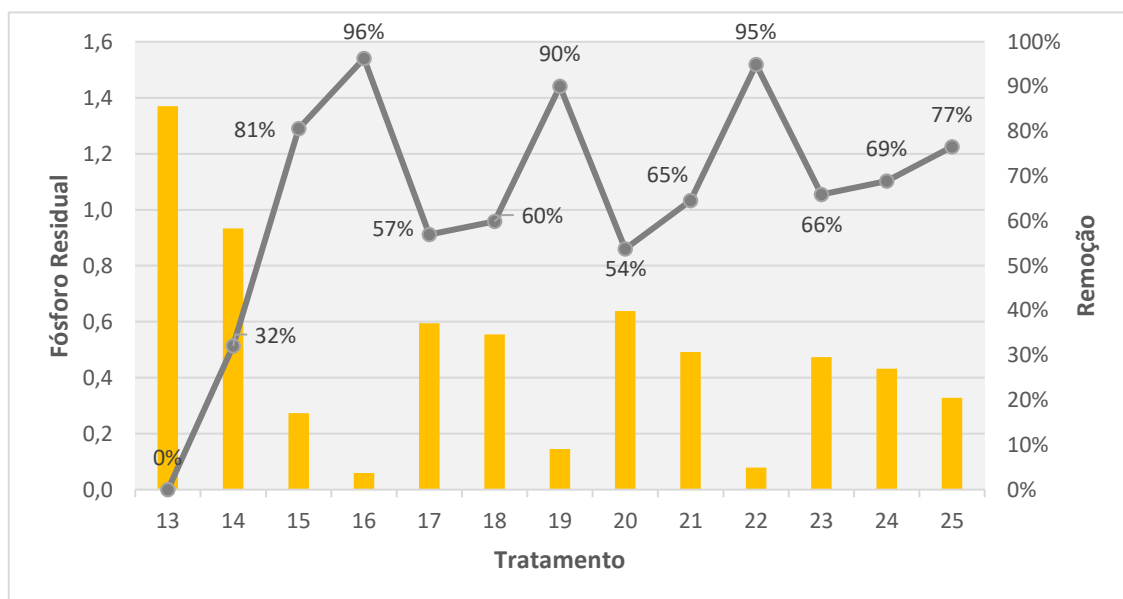
Os resultados para remoção de fósforo inorgânico – fosfato, foram realizadas em triplicata (colunas 1, 2 e 3) e obtidos a média de cada tratamento. O resumo dos ensaios está na Tabela 10. A concentração de fosfato no esgoto bruto (tratamento 13) foi de 1,37 mg/L.

Tabela 10: Resultados da análise de fósforo inorgânico com casca de ovo

Tratamento	Dose de Casca de Ovo (g/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Fósforo Residual (mg/L)			Média	Desvio Padrão
13	-	-	0,26	0,29	0,27	1,37	0,015
14	-	5	0,19	0,18	0,19	0,93	0,003
15	-	10	0,05	0,05	0,06	0,27	0,004
16	-	15	0,04	0,00	0,00	0,06	0,021
17	-	5	0,18	0,00	0,18	0,60	0,103
18	0,5	10	0,11	0,12	0,11	0,56	0,004
19	-	15	0,03	0,03	0,03	0,15	0,005
20	-	5	0,19	0,19	0,00	0,64	0,111
21	1	10	0,10	0,10	0,10	0,49	0,004
22	-	15	0,02	0,00	0,02	0,08	0,014
23	-	5	0,09	0,09	0,10	0,47	0,003
24	2	10		0,09	0,09	0,43	0,001
25	-	15	0,06	0,06	0,07	0,33	0,005

Fonte: Autoria própria

Todos os tratamentos que continham o adsorvente casca de ovo foram obtidos resultados de mais de 50% de remoção de fosfato, chegando a 95% no tratamento 22, com a combinação de 1 grama de adsorvente e 15mL de coagulante, resultados que corroboram com os do estudo de Fritzen (2020) que verificou uma eficiência de remoção superiores a 85%. Observa-se na Figura 13, os resultados da concentração residual média dos tratamentos e percentual de remoção. Conforme aumentou a dosagem do coagulante com o adsorvente, aumentou a eficiência na remoção de fosfato.

Figura 12: Concentração residual média por percentual de remoção de fosfato

Fonte: Autoria própria

Para análise de remoção de nitrogênio amoniacal, foram realizadas em duplicata (colunas 1 e 2) e obtidos a média de cada tratamento, os resultados estão na Tabela 11, no esgoto bruto com concentração média de 38,92 mg/L, tendo pequena diminuição nos demais tratamentos, 14 a 25.

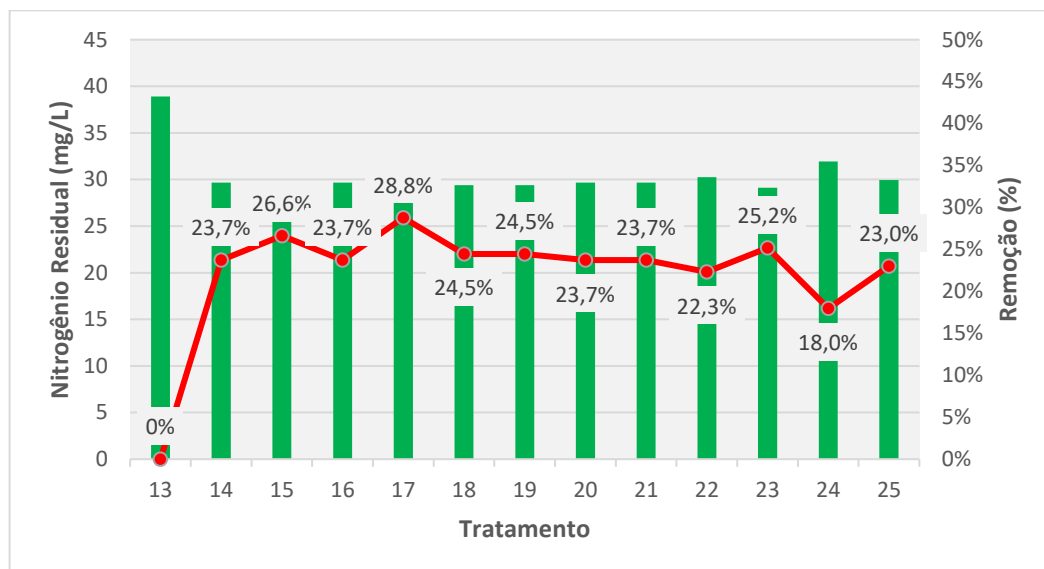
Tabela 11: Resultados das análises de nitrogênio

Tratamento	Dose de casca de ovo (mg/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Nitrogênio Residual (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio Padrão	
13	-	-	38,6	39,2	38,9	0,3
14	-	5	29,7	29,7	29,7	0,0
15	-	10	26,3	30,8	28,6	2,2
16	-	15	27,4	31,9	29,7	2,2
17	-	5	28,6	26,9	27,7	0,8
18	0,5	10	30,2	28,6	29,4	0,8
19	-	15	29,1	29,7	29,4	0,3
20	-	5	28,6	30,8	29,7	1,1
21	1	10	30,8	28,6	29,7	1,1
22	-	15	30,2	30,2	30,2	0,0
23	-	5	30,8	27,4	29,1	1,7
24	2	10	30,8	33,0	31,9	1,1
25	-	15	30,8	29,1	30,0	0,8

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos para remoção de nitrogênio podem ser verificados na Figura 14. Os valores variaram entre 20% e 26% de eficiência nos tratamentos com casca de ovo calcinada.

Figure 13: Concentração residual de nitrogênio e desempenho obtido



Fonte: Autoria própria

Para o grupo 2, das amostras apenas com o coagulante, tratamento 14 a 16, resultou uma média na concentração de nitrogênio de 29,3 mg/L com 24,7% na remoção comparado com o bruto.

No grupo 3, amostras com dosagem de coagulantes e 0,5 de adsorventes, tem-se 28,8 mg/l com 25,9 % de média.

No grupo 4, amostras com coagulantes e 1g de adsorvente, foi verificado o residual de 29,9 mg/l com 23,3% de média na remoção de nitrogênio

E no grupo 5, amostras com coagulante e 2 g de adsorventes, verificou-se 30,3 mg/l com 22,1% de média na remoção de nitrogênio.

5.4. Avaliação da fad em conjunto com a zeólita + casca de ovo calcinada

Nessa etapa, a ação conjunta dos adsorventes foi analisada (zeólita e casca de ovo) para a redução de turbidez, fosfato e nitrogênio.

Os adsorventes foram divididos em tratamentos de 4 grupos: o primeiro continha apenas o esgoto bruto, coletado no dia 10 de maio (tratamento 26). O segundo grupo com

três tratamentos (27, 28 e 29), os quais variaram a dose do coagulante em 5, 10 e 15 mg/L, respectivamente, e nos demais grupos (tratamentos 30 a 38), a quantidade de adsorvente zeólita variou em 25, 50 e 100 mg/L. Em relação a casca de ovo, a quantidade variou em 0,5, 1 e 2 g/L, respectivamente.

Observa-se na Tabela 12 os resultados das análises de turbidez em cada tratamento. O esgoto bruto - tratamento 26 - apresentou uma média de turbidez igual a 88,03 NTU, conforme o aumento da dose dos adsorventes e do coagulante.

Foi verificado pouca diminuição na turbidez, sendo que nos tratamentos 37 e 38, houve um aumento no valor - 101,57 e 104,33 - respectivamente.

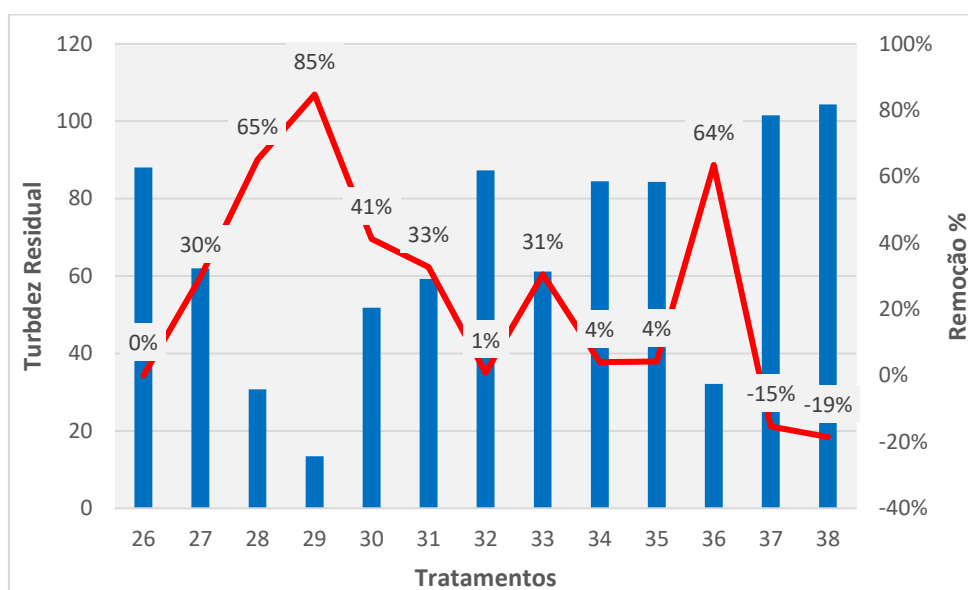
O melhor resultado encontrado também está nesse conjunto, com a maior quantidade de adsorventes, a qual foi observado o menor dose de coagulante, obtendo 32,1 NTU.

Tabela 12: Análise de turbidez residual com os adsorventes em conjunto

Tratamento	Dose de Zeólita (mg/L)	Dose de casca de ovo (g/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Turbidez Residual (NTU)			Média (NTU)	Desvio Padrão
26	-	-	-	87,4	87,6	89,1	88,03	0,93
27	-	-	5	63,3	62,8	59,8	61,97	1,89
28	-	-	10	31,1	30,4	30,6	30,70	0,36
29	-	-	15	14	13,1	13,3	13,47	0,47
30	-	-	5	53,1	51	51,3	51,80	1,14
31	25	0,5	10	60,8	58,9	58	59,23	1,43
32	-	-	15	87,1	92	82,8	87,30	4,60
33	-	-	5	63,3	60,3	59,9	61,17	1,86
34	50	1	10	83,8	84,7	85	84,50	0,62
35	-	-	15	86,4	83,7	82,8	84,30	1,87
36	-	-	5	31,4	31	33,9	32,10	1,57
37	100	2	10	107	104	93,7	101,57	6,98
38	-	-	15	101	106	106	104,33	2,89

Fonte: Autoria própria

Na Figura 16 são apresentados os resultados para residual de turbidez e de eficiência, verificou-se remoção média dos tratamentos (30 a 38) de apenas 15,9 % na turbidez.

Figura 14: Concentração média residual e percentual de diminuição na turbidez

Fonte: Autoria própria

O grupo dos tratamentos com aplicação apenas do coagulante (tratamentos 27, 28 e 29) que seguiu aumento no percentual de remoção de turbidez proporcional a adição do coagulante, observa-se que o conjunto de maior quantidade de adsorventes (36, 37 e 38) o percentual diminuiu com o aumento do coagulante, que apresentam as maiores quantidades dos adsorventes, aumentando em 15 e 19% nos tratamentos 37 e 38.

Amostra do tratamento 36 (100mg/L de zeólita + 2g/L de casca de ovo e 5 mg/L de sulfato de alumínio) apresentou o melhor valor de turbidez, igual a 32,1 NTU, com desempenho de 64%.

Para a análise de remoção de fósforo inorgânico – fosfato, foram realizadas em triplicata (colunas 1, 2 e 3) e obtidas a média de cada tratamento, os resultados estão na Tabela 13. O valor de fosfato no esgoto bruto foi de 3,3 mg/L, sendo o menor resultado encontrado no tratamento com dose 15 mg/L de sulfato de alumínio (tratamentos 29, 32, 35 e 38), observa-se que com o aumento da dosagem do coagulante menor foi a concentração residual de fosfato.

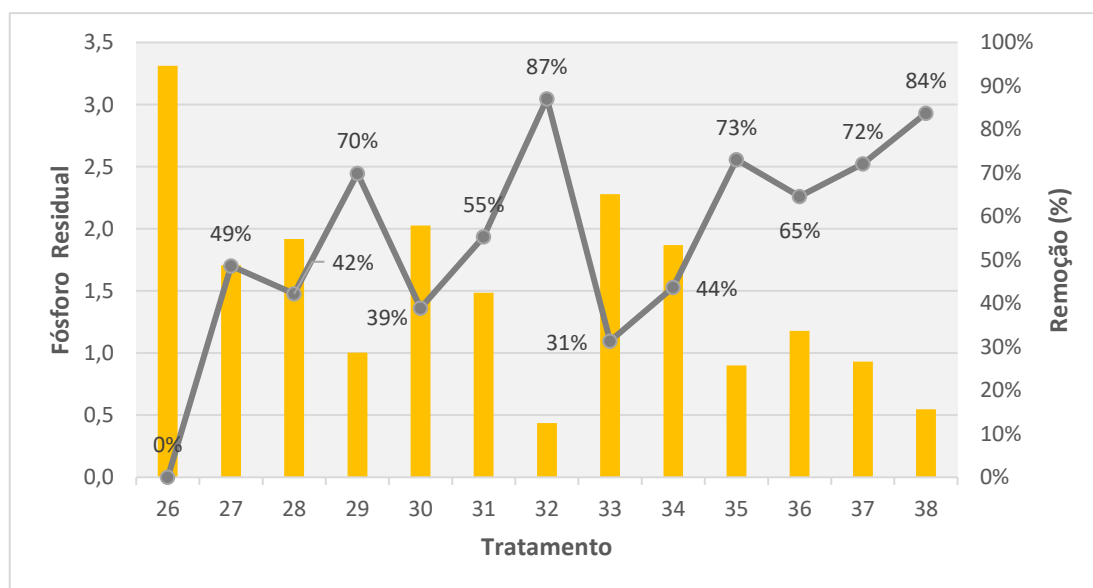
Tabela 13: Tratabilidade para fósforo inorgânico com adsorventes em conjunto

Tratamento	Dose de Zeólita (mg/L)	Dose de casca de ovo (mg/L)	Dose de Sulfato de alumínio (mg/L)	Fósforo Residual			Média (mg/L)	Desvio Padrão
26	-	-	-	0,67	0,65	0,67	3,31	0,007
27	-	-	5	0,34	0,34	0,34	1,71	0,002
28	-	-	10	0,38	0,38	0,38	1,92	0,001
29	-	-	15	0,20	0,21	0,20	1,00	0,006
30			5	0,39	0,43	0,40	2,03	0,018
31	25	0,5	10	0,30	0,28	0,31	1,49	0,013
32			15	0,09	0,08	0,09	0,44	0,005
33			5	0,46	0,44	0,46	2,28	0,010
34	50	1	10	0,37	0,38	0,37	1,87	0,003
35			15	0,18	0,18	0,18	0,90	0,002
36			5	0,23	0,24	0,23	1,18	0,006
37	100	2	10	0,19	0,19	0,19	0,93	0,000
38			15	0,11	0,11	0,11	0,55	0,003

Fonte: Autoria própria

Na Figura 17 são mostrados os resultados das médias de concentração por percentual da eficiência de remoção do fosfato, analisando por grupo observa-se uma proporção crescente quando aumenta a quantidade do coagulante com os adsorventes, temos uma crescente na remoção de fósforo nas amostras.

Figura 15: Concentração residual e remoção de fosfato



Fonte: Autoria própria

Verifica-se a média dos tratamentos (30 a 38) que contém o conjunto dos adsorventes de 61% de eficiência na remoção do fósforo. O grupo 4, por exemplo, tratamentos 33,34 e 35, apresentou aumento na remoção de 31%, 44% e 73% respectivamente, proporcional ao aumento da dose do coagulante (5, 10 e 15 mg/l).

Foi obtido o melhor resultado de remoção no tratamento 32, com 87 % de remoção, em seguida no tratamento 38 com 84% e tratamento 35 com 73%, as três amostras com dose de 15mg/L de sulfato de alumínio.

Para a análise de remoção de nitrogênio amoniacal, os ensaios foram realizados em duplicata (colunas 1 e 2) e obtido a média de cada tratamento, os resultados estão na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de análise de nitrogênio amoniacal com adsorventes em conjunto

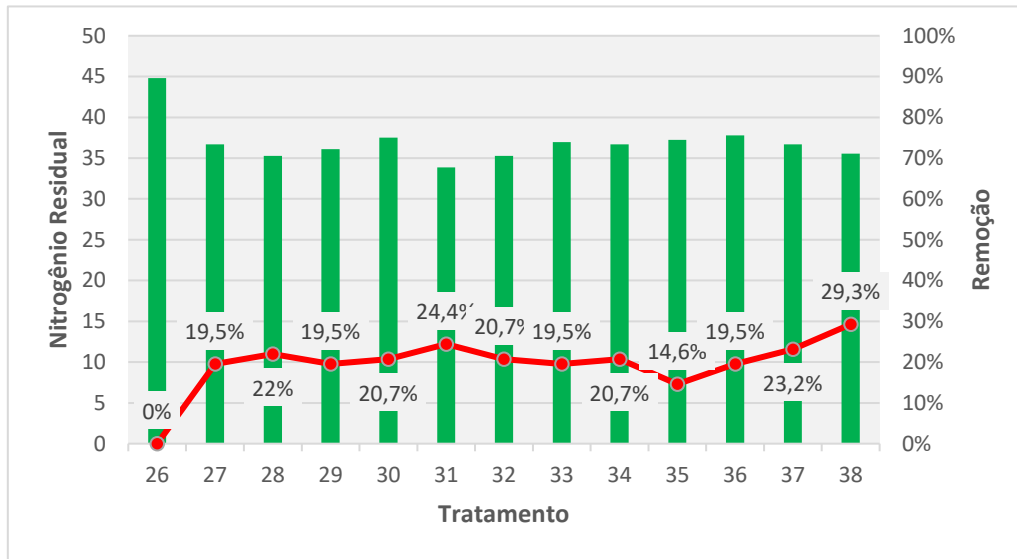
Tratamento	Dose de Zeólita (mg/L)	Dose de casca de ovo (g/L)	Dose de Sulfato de alumínio	Nitrogênio Residual (mg/L)		Média (mg/L)	Desvio Padrão
26	-	-	-	45,92	43,68	44,8	0,283
27	-	-	5	36,96	36,4	36,68	0,071
28	-	-	10	35,84	34,72	35,28	0,141
29	-	-	15	36,96	35,28	36,12	0,212
30	-	-	5	36,4	38,64	37,52	0,283
31	25	0,5	10	34,72	33,04	33,88	0,212
32	-	-	15	36,4	34,16	35,28	0,283
33	-	-	5	36,96	36,96	36,96	0
34	50	1	10	36,4	36,96	36,68	0,071
35	-	-	15	39,2	35,28	37,24	0,495
36	-	-	5	36,96	38,64	37,8	0,212
37	100	2	10	35,28	38,08	36,68	0,354
38	-	-	15	32,48	38,64	35,56	0,778

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos para remoção de nitrogênio podem ser verificados na Figura 18, obtiveram valores entre 14% a 29% de eficiência. Com melhor eficiência de remoção verificada no tratamento 38, onde aplicou-se as maiores quantidades de adsorventes.

No esgoto bruto, tratamento 26, foi verificado uma média de concentração de 44,8 mg/l, tendo uma pequena diminuição nos demais tratamentos (27 a 38), com média no grupo 2, apenas dosagem de sulfato de alumínio, de 36 mg/l. No grupo 3, amostras com 25mg/L de zeólita mais 0,5g/L de casca de ovo, apresentou-se uma média de 35,56 mg/l, grupo 4 com 36,7 mg/l de média e no grupo 5, com maiores quantidades de adsorventes, 36,7 mg/l de concentração média de nitrogênio.

Figura 16: Concentração remanescente de nitrogênio e desempenho para remoção de nitrogênio



Fonte: Autoria própria

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados experimentais obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- O uso do mineral zeólita como adsorvente, para promover a remoção de nitrogênio mostrou uma eficiência média de 21,4%, atingindo 31,7% em um dos tratamentos. Avaliou-se também sua eficiência na remoção de fosfato, com 68,2% de média e na diminuição na turbidez tendo uma eficiência de 66,5%. Atendendo o objetivo do trabalho, satisfazendo um excelente adsorvente para remoção dos nutrientes.

- Com o estudo do adsorvente casca de ovo calcinada, os tratamentos tiveram uma eficiência média de 70,2% para remoção de fosfato, alcançando 95% no tratamento 22, com dose de coagulante 15 mg/L e adsorvente 1 mg/L. A remoção de nitrogênio foi de 23,7% e diminuição de turbidez de 64,4%. Um efeito negativo observado foi o aumento na turbidez, sendo atrapalhada pela adição da casca de ovo calcinada, mesmo assim obteve resultados satisfatórios, corroborando com resultados encontrados na literatura.

- Com os adsorventes em conjuntos, zeólita + casca de ovo obtiveram valores de remoção menores que com os adsorventes separadamente, mas os resultados foram satisfatórios, com eficiência de remoção de fósforo chegando a 87% no tratamento 32, com 25mg/L de zeólita e 0,5g/L de COC, 29,3% na eficiência de remoção de nitrogênio.

- Apresentaram resultados em sua maioria similares aos encontrados na literatura de referência.

- Pode-se considerar, por fim, que o estudo atingiu o objetivo proposto, no qual o uso dos adsorventes, zeólita e casca de ovo calcinada, avaliadas separadamente e juntos, obtiveram resultados bastante satisfatórios e promissores, podendo servir de aprimoramento para o processo de remoção de nutrientes no pós tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

ABPA. Associação Brasileira de Proteína Animal. 2021. Disponível em: <<http://www.abpa-br.org>>. Acesso em 06/05/2022

AISSE, Miguel. M et al. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistema de flotação. In: Chernicharo, Carlos. A. de L. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte, 2001.

ALI, I.; ASIM, M. & KHAN, T.A. 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 130, p. 170-183, 2012.

ARIANO, Gustavo. C. **Coagulação, floculação e flotação do efluente de reatores anaeróbios, tratando esgoto sanitário, com aplicação de diferentes dosagens de coagulante em função da variação da turbidez do esgoto afluente ao longo do dia**. 2009.193 f. Dissertação. (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos/USP, São Carlos, 2009.

BRESSANI-RIBEIRO, T. et al. **Inorganic carbon limitation during nitrogen conversions in sponge-bed trickling filters for mainstream treatment of anaerobic effluent**. *Water Research*, v. 201, p. 117337, 2021.

CALIJURI, M. C., Cunha, D. G. F. (2013). Engenharia ambiental: Conceitos, tecnologia e gestão. Editora Campus.

CASAGRANDE, L. E. .; FREITAS, B. O.; NASCIMENTO, M. F. Sistema combinado de flotação por ar dissolvido e filtração adsortiva em zeólita para tratamento de efluente de reator uasb Combined system composed by dissolved air flotation-filtration-adsorption in zeolite for post-treatment of UASB reactor effluent. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 11, n. 1, 2016.

CHERNICHARO, Carlos. A. de L et al. Aplicabilidade da tecnologia anaeróbia para o tratamento de esgotos domésticos. In: Chernicharo, Carlos. A. de L. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte, 2001.

- CORDEIRO, C.M.M., HINCKE, M.T. Recent patents on eggshell: shell and membrane applications. **Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture**, v. 3, p. 1–8, 2011.
- DABROWSKI, A. 2001. Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- DESMIDT, E.; GHYSELBRECHT, K.; ZHANG, Y.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B., VERSTRAETE, W.; RABAEY, K.; MEESSCHAERT, B. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 336–384, 2014
- DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: Editora Rima, 2005.
- FAO. Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. 2014. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data> >. Acesso em 05/10/2021
- GURU, P.S., DASH, S. Sorption on eggshell waste-a review on ultrastructure, biomineralization and other applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 49–67, 2014.
- JÜRGENSEN, D; RICHTER, C. A. **Tratamento de esgotos por digestão anaeróbia - Coagulação e flotação**. SANARE. Curitiba, SANEPAR. 1 (1): 19-20. Jul/Set 1994.
- KÖSE, T. E.; KIVANÇ, B. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 34–39, 2011
- KURAMA, H. Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- LEE, S.S.; LIM, J.E.; EL-AZEEM, S.A., CHOI, B.; OH, S.E.; MOON, D.H.; OK, Y.S. Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue. **Environmental Science Pollution Research**, v. 20, p. 1719–1726, 2013.
- LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3 ed. Campinas: Editora Átomo, 2010.
- LUZ, Adão. B da. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
- MARGALEF, R. 2005. *Ecología*. Editora Omega: Barcelona. 951p.
- 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
- METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 4. Ed., Mc Graw Hill. New York, 2003.
- ODEGAARD. H. Chemical Flocculation in Wastewater Treatment - An Introduction. *Prog. Wat. Tech.*, Supl. 1, p. 103-110, Pergamon Press, 1979.

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

PENETRA, R.G. **Pós-tratamento físico-químico por flotação de efluentes de reatores anaeróbios de manta de lodo**. São Carlos, 140 p. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

PENETRA, R. G. et al. Post-treatment of effluents from anaerobic reactor treating domestic sewage by dissolved-air flotation. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 137–143, 1999.

QUIMLAB. **Cronologia da descoberta dos elementos químicos**. Disponível em: <<https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cronologia.htm>>. Acesso em: 05/10/2021.

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

SARDÁ, LUANA. G. **A utilização da zeólita na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos**. 2006. 40 f. Monografia. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Agrônômica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SMOL, J.P. 2008. *Pollution of Lakes and Rivers – A paleoenvironmental perspective*. 2ª Ed. BlackwellPublishing. 383 p

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.

SHOW, K. Y., Yan, Y., Yao, H., Guo, H., Li, T., Show, D. Y., ... Lee, D. J. (2020). Anaerobic granulation: A review of granulation hypotheses, bioreactor designs and emerging green applications. *Bioresource Technology*, 300(October 2020), 122751. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122751>.

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

VARENNE, A. **Produtividade dos solos e ambiente**, 1ª ed. Escolar Editora, Lisboa, Portugal, 2003.

VON SPERLING, M.; FREIRE, V. H.; DE LEMOS CHERNICHARO, C. A. Performance evaluation of a UASB-activated sludge system treating municipal wastewater. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 11, p. 323–328, 2001.

