



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
CAMPUS ARACATI
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE AQUICULTURA

VINICIOS FREITAS SILVA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONCHAS DE MOLUSCOS BIVALVES
PROVENIENTES DA MARISCAGEM PARA REMOÇÃO DE COMPOSTO FOSFATADO
EM EFLUENTE DA CARCINICULTURA

ARACATI

2023

VINICIOS FREITAS SILVA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONCHAS DE MOLUSCOS BIVALVES
PROVENIENTES DA MARISCAGEM PARA REMOÇÃO DE COMPOSTO
FOSFATADO EM EFLUENTE DA CARCINICULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao curso Bacharelado em Engenharia de Aquicultura do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE – Campus Aracati, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em engenharia de aquicultura.

Orientador: Prof. Dr. José William Alves Da Silva.

Coorientador: Prof. Me. Bruno e Silva Ursulino

ARACATI

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S586a Silva, Vinícios Freitas Silva.
Avaliação da eficiência de conchas de moluscos bivalves provenientes da mariscagem para remoção de composto fosfatado em efluente da carcinicultura / Vinícios Freitas Silva. - 2023.
72 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Instituto Federal do Ceará, Bacharelado em Engenharia de Aquicultura, Campus Aracati, 2023.
Orientação: Prof. Dr. José William Alves Da Silva .
Coorientação: Prof. Me. Bruno E Silva Ursulino .
1. Resíduos sólidos. 2. Água residuária. 3. Ostra, búzio, sururu. 4. Reuso. 5. Aquicultura. I. Título.
CDD 639.3
-

VINICIOS FREITAS SILVA

UTILIZAÇÃO DE CONCHAS DE MOLUSCOS BIVALVES PROVENIENTES DA
MARISCAGEM PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTE DA
CARCINICULTURA

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao curso Bacharelado em Engenharia de Aquicultura do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE – Campus Aracati, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em engenharia de aquicultura.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José William Alves Da Silva (Orientador)
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Prof. Prof. Dr. Emanuel Santos Soares
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Prof. Me. Norival Ferreira Dos Santos
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A minha família, amigos e todos aqueles que
estiveram ao meu lado

AGRADECIMENTOS

A Providência, por ter me dado a oportunidade de nascer, viver e experimentar este mundo repleto de beleza e perfeição através de uma mente, não perfeita, mas passível de ser aperfeiçoada, um corpo saudável, uma família acolhedora, pais honestos, amigos de bom coração, uma cidade agradável, um país abençoado e todas as outras coisas da qual a escolha não estava em meu poder, mas que bondosamente me foram dadas.

A minha mãe, a pessoa mais batalhadora, honesta, bondosa e detentora do coração mais lindo que eu já vi, que sempre buscou fazer o bem até mesmo aos que a faziam mal, que independente das circunstâncias e de seu cansaço na caminhada para me dar uma vida, não luxuosa, mas confortável, jamais falhou em seu papel de mãe.

Ao meu irmão, o meu primeiro exemplo educacional a seguir, que desde que me entendo por gente se empenhou em me conduzir para os melhores caminhos possíveis, me guiando, corrigindo e ensinando, além de sempre me instigar a ser estudioso, educado, esforçado, trabalhador e a ser o melhor em tudo que eu pudesse.

A minha vó e tia, as mulheres mais fortes que conheço, que foram como uma segunda família durante todos os meus dias, que sempre se mostraram intrépidas diante dos desafios que as cercaram e cercam todos os dias, sobrevivendo a estes com um sorriso, uma simplicidade e uma alegria inquebrável.

Ao Janssen Júlio Rodrigues, que foi um conhecido, colega, amigo, irmão, professor e orientador durante a minha jornada neste curso, que incansavelmente buscou me aconselhar, guiar, instigar, ensinar, ajudar em tudo que necessitei, seja na vida pessoal, acadêmica e profissional.

A minha colega de sofrimento e amiga de longa data Vitória Lima Damasceno, que desde 2016 está ao meu lado, no ensino médio, curso técnico e faculdade, convivendo e superando ao meu lado as inúmeras dificuldades que surgiram em nossas vidas, sejam elas de cunho pessoal, acadêmico ou familiar.

A Suellen Ferreira, por todo seu amor, companheirismo, carinho, compreensão, doçura, leveza, bom humor e todas as suas infindáveis qualidades que tive o prazer de usufruir diariamente desde que a conheci, e que me foram imprescindíveis na reta final e mais importante parte desta jornada.

A minha mestra, amiga e colega de curso, Jackeline Santos, que desde que me conheceu, em meados de 2018 no meu estágio, ainda no técnico em aquicultura, sempre se mostrou disposta a me ensinar, sem restrições, tudo que pôde, me conduzindo pacientemente no caminho prático da aquicultura, sendo uma fonte de exemplo inestimável por se tratar de

uma profissional exemplar e inquestionável. Sem dúvida, parte de tudo que sei foi graças ao seu intermédio e suas lições.

Ao primeiro orientador e atual coorientador, Bruno e Silva Ursulino, por ter me acompanhado por mais de um ano no desenvolvimento deste projeto, agradeço, por sua orientação e ajuda em todos os momentos de dificuldade que este experimento proporcionou,

Ao meu atual orientador, José William Alves Da Silva, por ter aceitado me orientar e continuar o trabalho em sua parte mais importante, por me auxiliar e se mostrar disposto a ceder tudo que fosse necessário para a execução e conclusão exitosa desta pesquisa.

A Monica Vasconcelos, técnica do laboratório de química do IFCE, campus Aracati, por ter me auxiliado diretamente nas práticas laboratoriais necessárias para a conclusão desta pesquisa, por ter me acolhido, auxiliado, guiado, torcido e se frustrado comigo em todos os percalços que está experiência me proporcionou.

Aos meus colegas de turma, a eterna turma de 2018.1, agradeço aos céus por ter me dado a oportunidade de participar e lutar ao lado dos melhores! Agradeço pelas incontáveis tardes que passamos e sofremos juntos. Em especial, agradeço aos colegas Jefferson Lopes, Lorena Souza, Mariana luzia, Péricles Jarbas, Renan Antunes, Renata Reis, Roger Oliveira e a Sanny Stephanie.

A todos os professores do curso, que são o grande tesouro desta instituição, e que compartilharam, ao longo destes 5 anos, não apenas seus infindáveis conhecimentos técnicos sobre a área, mas suas vidas e experiências, se tornando exemplos vivos e práticos de sabedoria, profissionalismo, força, inteligência.

Ao laboratório de química, de microbiologia, de análises de solo e o Laboratório de tecnologias aquícolas (LTA) do IFCE, campus Aracati, e a todos que trabalham lá, por me acolherem pacientemente e tornarem possível a execução dos processos desta pesquisa. Ao Laboratório de Recirculação Aquícola e Aquaponia (LARAQUA), por ter cedido gentilmente as grandes quantidades de efluente necessárias para a execução deste estudo. Ao laboratório de análises da fazenda CELM, aquicultura S/A, pelas análises no efluente. A dona Luciana por ter conseguido as conchas utilizadas nesta pesquisa.

A todos que contribuíram direta e indiretamente, não apenas na execução deste trabalho, mas em tudo que me foi necessário ao longo destes 5 anos, obrigado.

“...pois, se entre as ocupações dos homens, puramente homens, há alguma que seja solidamente boa e importante, ousou crer que é a que escolhi. Todavia pode ocorrer que eu me engane, e talvez não passe de um pouco de cobre e de vidro o que tomo por ouro e diamantes”

(Renê Descartes, Discurso sobre o método)

RESUMO

A captura de mariscos é uma atividade de grande relevância para comunidades ribeirinhas por todo o mundo. Contudo, assim como todas as atividades humanas que fazem uso do meio ambiente, muitos impactos são resultantes da realização dessa atividade, ocorrendo quando os animais são beneficiados e tem o seu conteúdo interno retirado de sua concha, gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos, que são descartados em locais incorretos, como mangues, aterros ou até mesmo áreas urbanas. Quando empilhados em terrenos baldios, esses resíduos atraem mosquitos, moscas e ratos, tornando-se o local ideal para a desova e reprodução desses animais. Quando as conchas de ostras e outros resíduos são descartados na água, causam poluição e infectam organismos aquáticos, resultando em impactos significativos na qualidade da água. A utilização de conchas na biorremediação de efluentes, como potenciais adsorventes de fósforo, tem chamado atenção, devido ao conteúdo abundante de carbonato de cálcio, a ausência de toxicidade e a capacidade corretiva de solos ricos em fósforo. O presente trabalho buscou avaliar a aplicabilidade do pó das conchas peneirados a 425 µm de três tipos de resíduos de conchas de moluscos bivalves, provenientes da mariscagem em uma comunidade do Litoral Leste do Ceará, na remoção de compostos fosfatados em meio aquoso. Foram utilizados dois tratamentos (natural e térmico) considerando dois tempos de contato para cada material, com quatro repetições cada. Na forma natural, em que o pó das conchas não foi tratado termicamente, apenas temperatura ambiente, foram considerados, para fins de identificação: ostras em estado natural (OSTN); búzios em estado natural (BZSN); e sururu em estado natural (SURN). Materiais tratados termicamente, calcinados a 800 °C, foram identificados como: ostras calcinadas a 800 °C (OST800°C); búzios calcinados a 800 °C (BZSN800°C); e sururu calcinados a 800 °C (SUR800°C). A capacidade de remover o fósforo presente em um efluente de um cultivo de camarão marinho foi avaliada através da adição de 0,5 g do material a um Becker de 500 ml, contendo as amostras de efluente com concentração variável e conhecida de ortofosfato (PO_4^{3-}). A quantidade deste nutriente removido foi mensurada em 2 períodos de tempo específicos, 35 e 105 minutos. Os ensaios de remoção foram realizados em quadruplicata, contendo uma amostra controle, que seguiu o mesmo procedimento das outras amostras, mas sem a adição dos materiais. Conchas de ostras naturais (OSTN) conseguiram remover 23% \pm 1,6% de ortofosfato solúvel em 35 minutos de contato dos materiais com o efluente, e cerca de 26,8% \pm 2,4% após 105 minutos. Conchas de ostras calcinadas (OST800°C) obtiveram 93,9% \pm 1,6% de remoção nos primeiros 35 minutos de contato, e 99,2% \pm 0,4 % após 105 minutos. Para conchas de búzios em estado natural (BZSN), obtiveram 9,4% \pm 4,5% de remoção de ortofosfato, aumentando para 16,3% \pm 6% após 105 minutos. Conchas de búzios calcinadas (BZSN800°C) obtiveram 44,3% \pm 2,1% nos primeiros 35 minutos, e 51,2% \pm 5,1% no último tempo de contato. O pó das conchas de sururu em estado natural (SURN) obtiveram 24,1% \pm 7,6% de remoção em 35 minutos, e 35,7% \pm 4,2% após 105 minutos de aplicação dos materiais na amostra. Conchas de sururu calcinadas (SUR800°C) resultaram em 6,12% \pm 3,0 de remoção em 35 minutos, e 14% \pm 4,3% após 105 minutos. Os resultados da presente pesquisa indicaram que as conchas de moluscos bivalves podem ser utilizadas para a remoção de fósforo na forma de ortofosfato presente em efluentes da carcinicultura, devido, principalmente, aos tratamentos com conchas de ostras e búzios calcinados, que obtiveram 90% e 43%, de taxas de remoção com um tempo de contato de 105 minutos. Apesar dos baixos resultados, salienta-se que os materiais em estado cru oferecem um baixo custo de implementação, pois necessitam passar por peneiramento para obter uma capacidade de adsorção de ortofosfato semelhante aos resultados desta pesquisa. Observa-se ainda o baixo tempo de contato necessário para se alcançar os níveis de remoção apresentados.

Palavras-chave: Resíduos sólidos. Água residuária. Ostra, búzio, sururu. Reuso. Aquicultura.

ABSTRACT

Shellfish capture is a highly regarded activity for riverside communities around the world. However, like all human activities that make use of the environment, many impacts are the result of this activity, occurring when animals are benefited and have their internal content removed from their shell, generating a large amount of solid waste, which is discarded. In incorrect locations, such as mangroves, landfills or even urban areas. When piled up in vacant lots, this waste attracts mosquitoes, flies, and rats, making it the ideal place for the spawning and reproduction of these animals. When oyster shells and other waste are discarded into the water, they cause gases and infect aquatic organisms, impacting water quality. The use of shells in the bioremediation of effluents, as potential phosphorus adsorbents, drew attention due to the abundant content of calcium carbonate, the absence of toxicity, and the corrective capacity of soils rich in phosphorus. The present work sought to evaluate the applicability of shell powder sieved at 425 μm of three types of shell residues of bivalve mollusks, from shellfish gathering in a community on the East Coast of Ceará, in the removal of phosphate compounds in an aqueous medium. Two treatments (natural and thermal) were used, considering two contact times for each material, with four replications each. In the natural form, in which the shell powder was not thermally treated, only at room temperature, the following were considered for identification purposes: oysters in their natural state (OSTN); wild whelks (BZSN); and sururu in a natural state (SURN). Thermally treated materials, calcined at 800 °C, were identified as: oysters calcined at 800 °C (OST800°C); whelks calcined at 800°C (BZS800°C); and sururu calcined at 800°C (SUR800°C). The ability to remove phosphorus present in an effluent from a marine shrimp culture was evaluated by adding 0.5 g of the material to a 500 ml beaker containing, as an example, an effluent with a variable and a known concentration of orthophosphate (PO_4^{3-}). The amount of this nutrient removed was measured at 2 specific periods, 35 and 105 minutes. The removal tests were performed in quadruplicate, containing a control sample, which followed the same procedure as the other samples, but without the addition of materials. Natural oyster shells (OSTN) managed to remove $23\% \pm 1.6\%$ of soluble orthophosphate in 35 minutes of contact of the materials with the effluent, and about $26.8\% \pm 2.4\%$ after 105 minutes. Calcined oyster shells (OST800°C) achieved $93.9\% \pm 1.6\%$ removal in the first 35 minutes of contact, and $99.2\% \pm 0.4\%$ after 105 minutes. For whelk shells in a natural state (BZSN), they obtained $9.4\% \pm 4.5\%$ of orthophosphate removal, increasing to $16.3\% \pm 6\%$ after 105 minutes. Calcined whelk shells (BZSN800°C) obtained $44.3\% \pm 2.1\%$ in the first 35 minutes, and $51.2\% \pm 5.1\%$ in the last contact time. The powder from the mussel shells in the natural state (SURN) obtained $24.1\% \pm 7.6\%$ removal in 35 minutes, and $35.7\% \pm 4.2\%$ after 105 minutes of application of the materials in the sample. Calcined sururu shells (SUR800°C) resulted in $6.12\% \pm 3.0$ removal in 35 minutes, and $14\% \pm 4.3\%$ after 105 minutes. The results of the present research indicated that the shells of bivalve mollusks can be used for the removal of phosphorus in the form of orthophosphate present in effluents from shrimp farming, mainly due to the treatments with oyster shells and calcined whelks, which obtained 90% and 43 % removal rates with a contact time of 105 minutes. Despite the low results, it should be noted that raw materials offer a low implementation cost, as they need to be sieved to obtain an orthophosphate adsorption capacity similar to the results of this research. It is also observed the low contact time is required to reach the levels of removal presented.

Keywords: Solid waste. Wastewater. Oyster, whelk, sururu. Reuse. Aquaculture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	—	As 4 principais formas de fósforo	23
Figura 2	—	Principais transferências no ciclo do fósforo em ambiente aquático	27
Figura 3	—	Distribuição provável do nível trófico em lagos tropicais com base na concentração de fósforo total	28
Figura 4	—	(a) e (b) Conchas de moluscos bivalves descartadas incorretamente em matagal	32
Figura 5	—	Reação química realizada na produção de óxido de cálcio a partir de carbonato de cálcio presente nas conchas moluscos bivalves	33
Figura 6	—	Evolução da quantidade de publicações relacionadas ao tema, realizadas entre 2000 e 2023 nas revistas <i>Scopus</i> , <i>Web of Science</i> e <i>Science Direct</i>	34
Figura 7	—	Etapas seguidas no trabalho para avaliar a capacidade dos materiais em reduzir a concentração de fósforo presente em efluente aquícola	39
Figura 8	—	Exemplares de conchas de moluscos bivalves conhecidos popularmente como “sururu” (a) “ostras” (b), “búzios” (c) obtidas localmente para serem utilizadas nos tratamentos deste trabalho	40
Figura 9	—	Conchas de ostras imersas em solução com água e hipoclorito de sódio	41
Figura 10	—	Peneiras metálicas com abertura de 1,00 mm e 425 µm utilizadas no peneiramento dos materiais	42
Figura 11	—	Pó resultante de trituração e peneiramento de conchas de ostras (a), búzios (b) e sururu (c)	42
Figura 12	—	Estufa de esterilização e secagem, modelo EL MAX – Odontobrás (a), dessecador utilizado para o resfriamento dos materiais após aquecimento (b)	43
Figura 13	—	Forno mufla para anéis, modelo W-ONE EDG, utilizado para o aquecimento dos materiais	44
Figura 14	—	Exemplo de esquema seguido para todos ensaios de adição dos materiais em estado natural e/ou submetidos a tratamento térmico em efluente aquícola	46
Figura 15	—	Chapa aquecedora utilizada para a agitação do efluente acrescido dos materiais	47
Figura 16	—	Espectrofotômetro modelo SP-220 da marca biospectro, utilizado para a leitura da absorbância das amostras	48
Figura 17	—	Reagentes utilizados para a criação das soluções necessárias para a elaboração do reagente misto	49
Figura 18	—	Eficiências da remoção de ortofosfato obtidas com conchas de ostras, búzios e sururu, considerando os diferentes tratamentos	54

Figura 19 — Média de remoção, concentração de ortofosfato antes e depois da aplicação dos materiais em relação aos tempos de contato utilizados, taxa de remoção e verificação de variância individual para cada tipo de concha entre os tratamentos térmicos	56
Figura 20 — Comparação das eficiências de remoção de ortofosfato entre os diferentes materiais considerando o tratamento natural com tempo de contato de 35 min (A); e o tratamento natural com o tempo de contato de 105 min (B)	59
Figura 21 — Comparação das eficiências de remoção de ortofosfato entre os diferentes materiais considerando o tratamento de 800 °C com tempo de contato de 35 min (A); e o tratamento de 800 °C com tempo de contato de 105 min (B)	59
Figura 22 — Resultados da remoção de ortofosfato solúvel por conchas de ostras em estado natural e calcinadas a 800 °C	61
Figura 23 — Resultados da remoção de ortofosfato solúvel por conchas de búzios em estado natural e calcinados a 800 °C	63
Figura 24 — Resultados da remoção de ortofosfato solúvel por conchas de sururu em estado natural e calcinados a 800 °C	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 —	Limites considerados aceitáveis de concentração de fósforo total em corpos hídricos, de acordo com sua classe e tipo de ecossistema	24
Tabela 2 —	Níveis típicos de nitrogênio e fósforo em sistemas aquosos (ppm)	28
Tabela 3 —	Principais resultados da composição das conchas de moluscos bivalves	37
Tabela 4 —	Percentual de perda de massa, e percentual estimado de produção de CaO observado nos três materiais utilizados	51
Tabela 5 —	Parâmetros físico-químicos do efluente utilizado nesta pesquisa e níveis ideais	53
Tabela 6 —	Média de remoção, concentração de ortofosfato do efluente bruto antes e depois da aplicação dos materiais em relação aos tempos de contato utilizados e verificação de variância entre os tratamentos para cada tipo de concha e tratamentos térmico	54

LISTA DE SIGLAS

µm	Micrômetros
ATP	Adenosina trifosfato
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DNA	Ácido desoxirribonucléico
DQO	Demanda química de oxigênio
E	Eficiência
FEE	Fundação espaço ECO
K	Kelvin
M	Concentração molar
N	Concentração normal
Nm	Nanômetro
P. A	Puro para análise
RNA	Ácido ribonucleico
SST	Sólidos suspensos totais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO GERAL	19
2.1 Objetivos específicos:	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Sustentabilidade, economia circular e gestão de resíduos	20
3.2 Função do fósforo na biodiversidade dos ecossistemas.....	21
3.2.1 Ciclagem e produtividade do fósforo em ecossistemas aquáticos.....	25
3.3 Influência do fósforo na eutrofização de corpos hídricos.....	26
3.4 Tratamento de efluentes para mitigação da eutrofização.	29
3.5 Uso de resíduos de concha de moluscos bivalves no tratamento de efluentes	32
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1 Obtenção e limpeza dos materiais utilizados	40
4.2 Trituração e peneiramento dos materiais	41
4.3 Tratamento térmico e avaliação da perda de massa	43
4.4 Efluente utilizado no estudo	45
4.5 Aplicação em efluente proveniente da carcinicultura.....	45
4.5.1 Método do ácido ascórbico	48
4.5.2 Soluções.....	49
4.6 Processo de leitura da absorvância das amostras:	50
4.7 Eficiência de remoção de ortofosfato.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Avaliação da calcinação das conchas:	51
5.2 Caracterização físico-química do efluente	52
5.4 Remoção de fósforo do efluente aquícola	53
5.4.1 Remoção de ortofosfato de efluente por conchas de ostras em estado natural e calcinadas.....	60

<i>5.4.2 Remoção de ortofosfato de efluente por conchas de búzios em estado natural e calcinadas.....</i>	62
<i>5.4.3 Remoção de ortofosfato de efluente por conchas de sururu em estado natural e calcinadas.....</i>	64
6 CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A captura de mariscos é uma atividade de grande relevância para comunidades ribeirinhas por todo o mundo, contribuindo para a geração de renda familiar, produção de alimento saudável e principalmente contribuindo para o desenvolvimento econômico dessas localidades. Em países que possuem vasto litoral, essas atividades têm ganhado importância para o fornecimento de proteína animal, devido aos baixos custos e a alta rentabilidade proporcionada (VIEIRA, 2016).

Contudo, assim como todas as atividades humanas que fazem uso do meio ambiente, muitos impactos são resultantes da realização dessa atividade, que ocorre principalmente na parte final de sua produção, quando os animais são beneficiados e tem o seu conteúdo interno retirado de sua concha, gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos que, em grande parte, são descartados ilegalmente em locais como mangues, aterros ou até mesmo em áreas urbanas (LI *et al.*, 2012; FAGUNDES & SILVA, 2022; LIAO *et al.*, 2023).

Muitos são os problemas ambientais resultantes do descarte inapropriado das conchas de moluscos bivalves. No solo, além da calcificação, a decomposição da matéria orgânica produz poluentes gasosos como NH₃, H₂S e gases de hidrocarbonetos, com odor e toxicidade perigosos para a saúde humana (LI *et al.*, 2012). Quando empilhados em terrenos baldios, esses resíduos atraem mosquitos, moscas e ratos, tornando-se o local ideal para a desova e reprodução desses animais (LI *et al.*, 2012; LIAO *et al.*, 2023). Quando as conchas de ostras e outros resíduos são descartados na água, causam poluição e infectam organismos aquáticos, resultando em impactos significativos na qualidade da água (CHENG *et al.*, 2023).

Segundo Castilhos *et al.* (2003), o conhecimento das principais características químicas presentes na composição destes resíduos viabiliza uma melhor compreensão de sua problemática, além de contribuir positivamente para a seleção de uma forma mais adequada de processos de tratamento que podem vir a ser empregadas nesses materiais, além de uma melhor adequação de técnicas visando a disposição final.

Globalmente, as conchas marinhas podem ser recicladas para vários propósitos, como materiais de construção, aditivos para ração animal, osso artificial e catalisadores para produção de biodiesel, agentes bactericidas, agentes de desalogenação, limpeza de gases ácidos, adsorventes de baixo custo e como fertilizantes (YAO *et al.*, 2014; SALIM *et al.*, 2022a). Além disso, esses resíduos apresentam características de interesse, especialmente o poder calorífico, pH, composição química, em especial o nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre e carbono, relação carbono/nitrogênio, sólidos totais fixos, sólidos voláteis e teor de umidade.

De acordo com Nguyen *et al.* (2020), atualmente a utilização de conchas na biorremediação de efluentes, como potenciais adsorventes de fósforo, tem chamado muita atenção. Nadeem (2018) relata que esse mérito é devido ao conteúdo abundante de carbonato de cálcio, a ausência de toxicidade e a capacidade corretiva de solos ricos em fósforo. Segundo Kwon *et al.* (2004), a eficiência em relação a remoção de fósforo é potencializada apenas quando as conchas de ostras são submetidas a altas temperaturas, chegando a valores de remoção de até 98%. Os autores ainda relatam a redução de custos ao utilizar o pó de ostra pirolisado quando comparado com a aquisição de produtos químicos para o tratamento de concentrações elevadas de fósforo em efluentes.

Vieira *et al.* (2016), avaliando o potencial da utilização de conchas de moluscos bivalves como substrato natural na remoção de ortofosfato como forma de tratamento terciário de efluentes no município de Santo André, São Paulo, observaram valores de eficiência entre 50% e 98%. Já Martins *et al.* (2017), investigaram a capacidade de remoção de fósforo com resíduos de conchas de ostras em um efluente de recirculação aquícola marinho e observaram resultados de remoção de 56% a mais de 98%.

A aquicultura, através de seus vários segmentos e cadeias produtivas, possibilita a geração de uma grande quantidade de subprodutos e resíduos que, na maioria das vezes, são pouco explorados, embora possuam grande potencial de reaplicação em diversos setores, bem como na própria produção em que são gerados, e, conseqüentemente, servindo de fonte de renda para as associações de indivíduos que cultivam, e ou, capturam os organismos aquáticos (SIQUEIRA, 2021).

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicabilidade de três tipos de resíduos de conchas de moluscos bivalves, provenientes da mariscagem em uma comunidade do Litoral Leste do Ceará, na remoção de compostos fosfatados em meio aquoso.

2.1 Objetivos específicos:

- Calcular a quantidade de óxido de cálcio formado após a calcinação dos materiais.
- Caracterizar o efluente utilizado quanto seus parâmetros físico-químicos.
- Avaliar a eficiência do material tratado na remoção de compostos fosfatados em efluente proveniente de cultivo de camarão marinho em função do tempo.
- Verificar diferenças nas taxas de remoção em função do tempo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sustentabilidade, economia circular e gestão de resíduos

Estima-se que as idéias que envolvem o termo sustentabilidade possuam origem relativamente recente, sendo resultante de reuniões realizadas pela Organização das Nações Unidas (ONU), principalmente no século XX, devido ao surgimento da necessidade de uma forte consciência dos limites de desenvolvimento e crescimento que haviam posto em crise o modelo praticado pela grande maioria das sociedades daquela época (BOFF, 2017).

Desta forma, a proteção ambiental tem sido, uma das grandes questões que circundam as preocupações das nações civilizadas, atenção essa que, inicialmente, era voltada apenas para questões de saúde do grande público. Todavia, a partir da década de 70, houve um aumento da atenção para questões voltadas ao ambiente. Um dos motivadores dessas mudanças, foi a consciência que somos responsáveis pela administração do meio em que vivemos, e que os avanços tecnológicos, bem como nosso bem-estar, não poderão ser mantidos, enquanto descartamos incorretamente os resíduos de nossos processos (ALLEY, 2007).

A forma de produção majoritariamente presente desde o início da industrialização é conhecido como o modelo linear, caracterizado pela extração da matéria prima, produção de bens, consumo, e, por fim, descarte, resultando na geração de resíduos e rejeitos e a dilapidação da energia presente ao longo do processo produtivo. Deste modo, o aumento da produção e do consumo inevitavelmente contribui para a forte utilização dos recursos naturais e, fatalmente, a geração de resíduos provenientes da cadeia produtiva e de seu consumo posterior (FOSTER; ROBERTO; IGARI, 2016).

O conceito de economia circular vem ganhando notoriedade como uma alternativa a economia linear, principalmente pela alta volatilidade dos preços das *commodities*, os problemas de escassez relacionados aos recursos naturais utilizados pela indústria e a geração significativa de resíduos das atividades industriais no planeta, uma vez, que o atual processo linear caracteriza-se pela extração, transformação e descarte de produtos, além de eliminação de resíduos que são, posteriormente, despojados (FIEP, 2020).

O gerenciamento de resíduos sólidos foi incorporado aos assuntos da economia circular principalmente por constituir um de seus princípios, uma vez que, a gestão e prevenção destes resíduos auxiliam o aumento do ciclo de vida dos materiais, possibilitando um passo essencial para a devolução de energia e materiais que podem ser úteis à economia mais uma vez. Tais mudanças se tornaram possíveis pela realização de diferentes passos legislativos posteriores, que visam a promoção e prevenção de resíduos integradas no ciclo de vida dos produtos,

resultando em uma economia circular e garantindo uma maior eficiência no uso dos recursos naturais decorrentes dos processos industriais (BRASIL, 2010).

Em sua pesquisa de perspectivas sobre a economia circular, a FEE (2018) constatou que um dos principais motivadores para a implantação deste modelo por parte do setor produtivo esteja ligado não apenas a redução de custos e impactos ambientais gerados, mas, também, a busca pela inovação e os benefícios resultantes de um *marketing* positivo, proveniente da oferta de uma visão de preocupação por questões ambientais.

3.2 Função do fósforo na biodiversidade dos ecossistemas

O fósforo é um elemento químico representado pela letra P, cujo número atômico é o 15, contando com uma massa molecular de 30,97 g/mol e sendo encontrado em estado natural na forma sólida em minerais formados por sais de fosfato. Usualmente, o fósforo é classificado como um não metal, apesar de estar no grupo 15, assemelhando-se um pouco ao nitrogênio, o elemento que se encontra acima dele no grupo, ambos sendo essenciais para o sustento da vida (KREBS, 2006).

A palavra fósforo, assim como várias outras palavras da nossa língua, é derivada de palavras do grego antigo, *phos*, que significa ‘luz’, e *phorus*, que significa trazer. Apresenta-se naturalmente apenas na forma oxidada de fosfatos, conhecidos por serem minerais, onde cada átomo de fósforo é acompanhado por quatro de oxigênio. O organofosfato, por exemplo, é uma molécula de fosfato acompanhada por grupos orgânicos ligados, derivados de carbono, sendo o DNA um organofosforado, assim como gases nervosos ou inseticidas (EMSLEY, 2000).

Os compostos do fósforo apresentam-se como vitais aos seres vivos, sendo essencial, não apenas para processos hereditários, mas também no crescimento, desenvolvimento e manutenção das formas de vida, como plantas e animais, uma vez que está presente desde o solo até a composição das estruturas corporais dos organismos, como o sangue e órgãos celulares. Ainda, o fósforo e seus compostos são responsáveis por fixar o nitrogênio e seu ciclo natural, possibilitando sua assimilação pelas plantas, desta forma, possui mais funções bioquímicas do que qualquer outro elemento mineral isolado (CORBRIDGE, 2013).

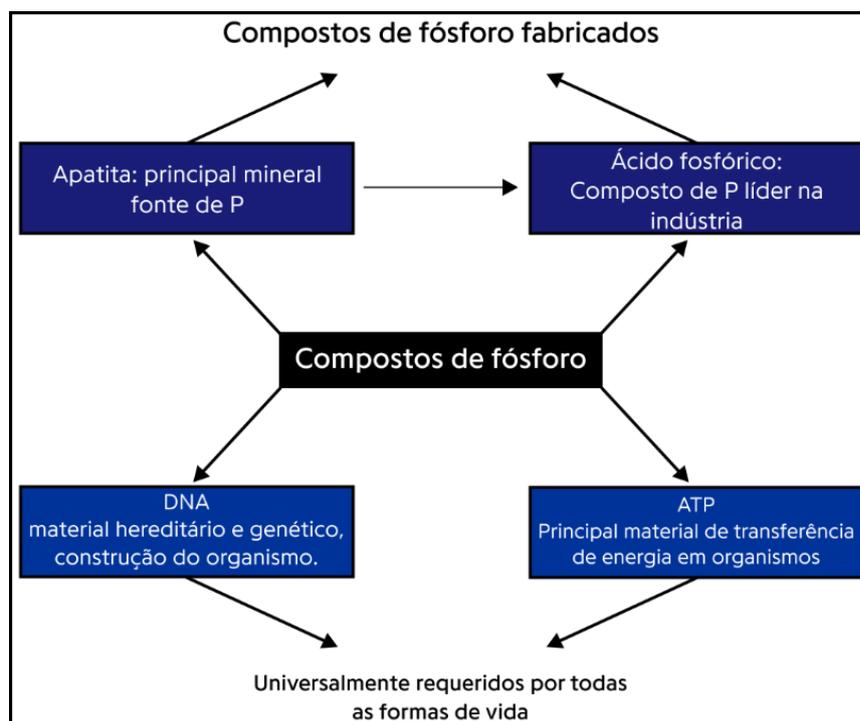
Portanto, trata-se de um nutriente importante para todas as formas de vida, participando de forma crucial para as mais fundamentais reações bioquímicas, envolvendo material genético como o DNA e RNA, transferência de energia (ATP) e, servindo como suporte a estruturas de organismos através de membranas (fosfolípidos) e ossos (hidroxiapatita) (WESTHEIMER, 1987).

Em sua forma dissolvida, o fósforo e outros elementos como o carbono são necessários para os organismos que fazem fotossíntese, visando a construção de seus tecidos através do uso da energia solar, além de ser um limitante para a produtividade biológica dos organismos simples que constituem a base da cadeia alimentar (RUTTENBERG, 2003).

Não obstante, é considerado um macronutriente, estando presente em quantidades superiores a 1% do peso orgânico seco (p.o.s) dos organismos, como afirma Braga *et al.*, (2015), De acordo com o Los Alamos National Laboratory (Org., 2015) embora seja o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, não é encontrado de forma livre em ambientes naturais, devido a sua falta de reatividade, estando presente na forma de fosfatos, principalmente em rochas, que acabam por sofrer ações naturais como o intemperismo e provocando a dissolução dos fosfatos em corpos hídricos.

O fosfato, em sua forma mineral, apatita, é a forma mais abundante e dispersa no planeta. O ácido fosfórico, por sua vez, é o produto baseado em fósforo mais importante para a indústria, enquanto o éster de fosfato, ou ácido desoxirribonucleico (DNA), se encontra no âmago da bioquímica e da genética, sobretudo, por estar presente em praticamente todas as formas de vida, tornando-se o composto mais estudado e mais importante para a vida como a conhecemos. Por fim, outro ésteres de fosfato é denominado na bioquímica moderna, o trifosfato de adenosina (ATP), utilizado em transferências de energia vitais e universais (CORBRIDGE, 2013). A Figura 1 representa as quatro principais formas de fósforo de grande importância.

Figura 2 — Principais formas de fósforo.



Fonte: Adaptado de Corbridge (2013)

Uma vez em águas continentais, o fosfato apresenta-se em diferentes formas, como a fosfina, um constituinte volátil decorrente da redução enzimática do fosfato em anaerobiose, fósforo total, relativo a soma de todas as formas de fósforo presente no meio, fósforo particulado orgânico, presente nas estruturas das células de organismos vivos ou não, além de excreções ou fezes, fósforo particulado inorgânico, encontrado no fosfato adsorvido em partículas como a da argila, fósforo dissolvido orgânico, produzido por organismos vivos ou em decomposição, e, por fim, o fósforo dissolvido inorgânico, correspondendo principalmente ao ortofosfato (ESTEVEVES, 2001).

A presença do fósforo em meio terrestre, por sua vez, caracteriza-se por sua concentração assimilável ser relativamente baixa, além de igualmente servir como fator limitante na ecologia do ambiente. Um átomo de fósforo "típico" que é liberado de uma rocha por processos de desagregação química e que entra em uma comunidade terrestre pode ser ciclado por várias décadas ou até séculos, até ser movido por águas subterrâneas para um curso d'água, até ir, por fim, para o oceano, fazendo percursos de ida e volta entre águas superficiais ou profundas (BEGON; HARPER, 2010).

As formas de vida micro orgânicas que estão presentes no solo podem mineralizar ou imobilizar o fósforo em sua forma de fosfato em sua solução do solo, e, igualmente, as plantas

tendem a absorver o fosfato do solo para a produção de biomassa. O acréscimo de matéria orgânica consequente da decomposição de, por exemplo, raízes, resíduos provenientes de cultivos, fezes de animais ou organismos mortos ao solo são o ponto de partida para o processo de formação do fósforo orgânico em ambiente terrestre (BALDWIN, 2013).

A entrada do fósforo em cadeias marinhas, por sua vez, ocorre com o auxílio dos animais, como peixes, ou de organismos bases para estes ambientes, como o plâncton. As aves marinhas, por sua vez, atuam em seu retorno ao meio terrestre através de jazidas de guano (DAJOZ, 2005).

O fósforo, quando presente em quantidades excessivas em determinados ambientes, pode acarretar diversos impactos negativos, especialmente nas características que envolvem a qualidade da água do corpo hídrico. A drenagem de resíduos das indústrias ou áreas urbanas é um dos principais veículos de contaminação destes ambientes, de modo que, uma vez presente em excesso, o fósforo poderá provocar o aumento de nutrientes presentes no ambiente, podendo ocasionar a eutrofização excessiva do local (KLEIN; AGNE, 2012).

Quanto aos aspectos legais, resolução Federal CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente – nº 357, publicada em 17 de março de 2005, indica os padrões que devem ser mantidos nos corpos hídricos, classificando-os, ainda, em classes, que se referem ao nível de qualidade elevada ou não, destinando-se a usos mais exigentes. A fim de se manter a classificação, destinam-se padrões de qualidade diferentes para cada uma das classes. A tabela 1 apresenta limites considerados aceitáveis de fósforo total em corpos d'água de acordo com sua classe e ecossistema:

Tabela 1 — Limites considerados aceitáveis de concentração de fósforo total em corpos hídricos, de acordo com sua classe e tipo de ecossistema.

Classe	Limites aceitáveis de fósforo (mg/L)		
	Ambiente lântico	Ambiente intermediário	Ambiente lótico
Especial	Condições idênticas as naturais		
1	0,020	0,025	0,1
2	0,030	0,050	-
3	-	-	-

Fonte: Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005). Adaptado de Vieira (2016)

3.2.1 Ciclagem e produtividade do fósforo em ecossistemas aquáticos.

Por se tratar de um nutriente limitante e controlar a produtividade anual de lagos de água doce mais do que qualquer outro elemento, toda e qualquer discussão sobre ciclos dos elementos e nutrientes deverá começar com o fósforo (WELCH; JACOBY, 2005).

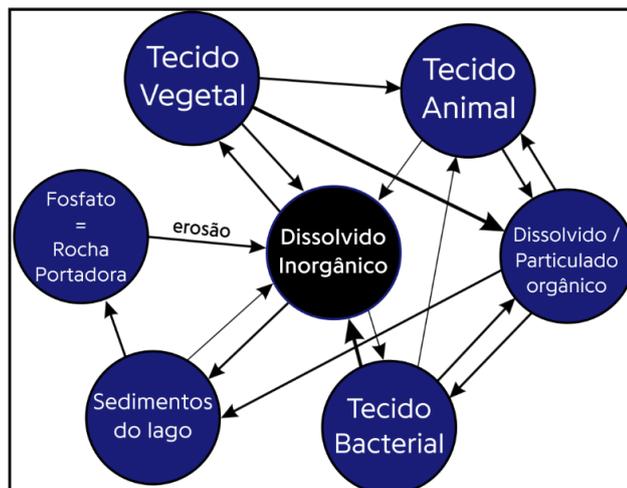
O fluxo do fósforo que se encontra em mares, rios e lagos dependerá de processos geoquímicos presentes principalmente na bacia hidrográfica. Usualmente, as formas do fósforo orgânico mais comuns são as de origem biológica, como os fosfatos dissolvidos, provenientes da lixiviação de minerais presentes nas rochas. Além disso, mesmo em forma coloidal, o fósforo poderá ser encontrado em partículas de diferentes tamanhos (TUNDISI; TUNDISI, 1991).

O ciclo natural do fósforo é composto por três subciclos, sendo dois deles biológicos, ocorrendo no solo e na água, e outro de forma inorgânica. Os biológicos são caracterizados pela sua velocidade, uma vez comparados com o subciclo inorgânico. No solo, o ciclo completa-se anualmente e, na água, em intervalos entre dias ou meses. Por sua vez, o período inorgânico é extremamente lento, tendo seu período de ordem por volta dos bilhões de anos. A forma predominante do fósforo em seu ciclo é basicamente o fosfato, sua forma proveniente do desgaste de rochas, indo para os rios e solos, e, conseqüentemente, sedimentando em lagos, reservatórios, mares ou oceanos (YDI, 2000)

Uma importante troca presente no ciclo do fósforo ocorre através dos sedimentos e as águas proeminentes, uma vez que é observado um movimento líquido do fósforo para os sedimentos presentes em corpos hídricos, em sua maioria, lagos. A eficiência a qual o fósforo líquido se direciona aos sedimentos, bem como a velocidade em que retornará à água dependerá de variáveis de natureza física, química e biológica. A relação entre a quantidade de fósforo presente nos sedimentos e a produtividade da água é relativamente fraca, e o conteúdo do fósforo dos sedimentos pode ser várias ordens de grandeza maior que o da água (WETZEL, 2001).

Dentre os principais fatores que influenciam as trocas entre o fósforo e o sedimento da água de um lago, destacam-se o pH, temperatura, as frações relativas ao fósforo no sedimento que possuem ligação com o ferro, o alumínio, cálcio e matéria orgânica, e o potencial de oxidação, sendo este dependente direto da concentração de oxigênio. Parte da importância destes processos poderá sofrer variação de acordo com as características do lago, como a profundidade e o grau de estratificação térmica (WELCH; JACOBY, 2005). A Figura 2 apresenta as transferências de maior magnitude no ciclo aquático do fósforo.

Figura 2 — Principais transferências no ciclo do fósforo em ambiente aquático.



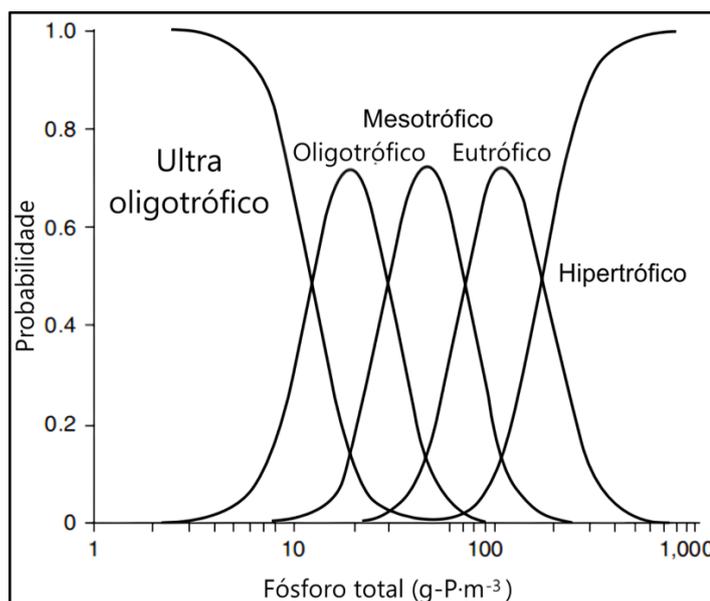
Fonte: Adaptado de Welch e Jacoby (2005)

3.3 Influência do fósforo na eutrofização de corpos hídricos.

Eutrofização é o termo utilizado para designar um processo natural que proporciona a sucessão ecológica dos variados ecossistemas aquáticos, como os ambientes de água doce, marinhos ou estuarinos. Tal ação envolve a relação entre processos de natureza biológica e geológica de grande complexidade, muitas vezes estudados separadamente (ANSARI; SINGH; LANZA, 2010).

Os lagos podem ser classificados de acordo com seu estado trófico, por exemplo: oligotróficos, mesotróficos, eutróficos e hipertróficos. Essas categorias servem de referência e possibilitam o acompanhamento das alterações quantitativas sofridas pelos lagos a partir das cargas de nutrientes, como proposto por Salas e Martino (1991), que estimaram a provável classificação do nível trófico de um lago de acordo com os níveis de fósforo total (Figura 3).

Figura 3 — Distribuição provável do nível trófico em lagos tropicais com base na concentração de fósforo total.



Fonte: Adaptado de Salas e Martino (1991)

No entanto, as características e dinâmica dos lagos, bem como sua individualidade produzem alguns desvios dessa importante ferramenta na restauração de lagos e na prevenção da eutrofização (TUNDISI; TUNDISI, 2012).

A eutrofização pode ocorrer por processos naturais ou artificiais. Quando em processo natural, dependerá de importantes aspectos do ambiente local, como a biodiversidade, estequiometria de nutrientes, fatores relacionados ao clima ou até mesmo a formação e estrutura das formas de relevo do local, sendo um processo de ocorrência lenta e gradativa, diferente da eutrofização artificial, que provoca mudanças profundas e aceleradas no ecossistema aquático (ANSARI *et al.*, 2011).

Eutrofização artificial é o termo designado para caracterizar o desenvolvimento em excesso de organismos vegetais, em decorrência do enriquecimento de nutrientes respectivo a atividades humanas, tornando-se uma das principais complicações enfrentadas pelas águas superficiais, sendo um dos problemas mais perceptíveis resultantes de ações antrópicas na biosfera (SMITH; SCHINDLER, 2009).

Dentre as ações humanas que provocam a eutrofização artificial de águas continentais, observa-se que o aumento da população, industrialização, uso de fertilizantes químicos na agricultura e a produção de produtos de limpeza constituídos de polifosfatados contribuem para a liberação de nutrientes e compostos que intensificam a eutrofização, como o fósforo e o nitrogênio, uma vez que, estes elementos caracterizam-se por serem limitadores da produção

primária, especialmente por participarem da fotossíntese (ESTEVES, 1998). A Tabela 2 apresenta alguns níveis representativos de poluição.

Tabela 2 — Níveis típicos de nitrogênio e fósforo em sistemas aquosos (ppm).

Níveis típicos de nitrogênio em sistemas aquosos (ppm)		
	N	P
Água de drenagem agrícola	10	1
Águas residuais domésticas	40	10
Efluente de esgoto tratado	30	5
Águas pluviais	0.01	0.001
Água do lago (poluída)	0.3	0.003
Água do rio	5	1

Fonte: Adaptado de Welch e Jacoby (2005)

Não obstante, a presença de quantidades excessivas de um nutriente limitante como o fósforo pode acarretar o aparecimento de algas verdes-azuladas, um tipo de cianobactéria que cresce em folhas grandes, de modo que quando estas florações morrem e acabam se decompondo levam o oxigênio dissolvido a ser consumido, aumentando a possibilidade do aparecimento de condições anóxicas no corpo d'água, pondo em risco a existência de organismos macrófitos (SCHINDLER; HECKY; MC CULLOUGH, 2012).

Além dos efeitos causados diretamente pela presença excessiva de nutrientes limitantes nos corpos hídricos, existem ainda os efeitos diretos e indiretos acarretados pela eutrofização, por exemplo, o aceleração dos processos de biodegradação de produtos petroquímicos, hidrocarbonetos aromáticos e pesticidas, especialmente quando estes provocam o aumento do estado trófico, promovendo uma maior biomassa de bactérias, ocorrendo também um aumento da diversidade de substratos orgânicos em que as bactérias são capazes de metabolizar (BARRETO *et al.*, 2013).

Dentre os tipos de ambiente existentes, os corpos hídricos de água doce são diretamente mais sensíveis às formas de poluição decorrentes do fosfato, principalmente por já possuírem níveis de nitrogênio exigidos pelos organismos que vivem nesses ambientes, sendo a relação entre N e P (N:P) aproximadamente de 16:1. Por sua vez, os ambientes de água salgada, como o oceano, são supostos que o teor de nitrogênio seja o fator limitante, especialmente por este ambiente já ser relativamente rico em fósforo (WELCH; JACOBY, 2005).

As atividades antrópicas impactam não só a quantidade ou a qualidade da água doce que abastece as águas costeiras, incluindo a quantidade de nutrientes presentes no meio. Como estes dois fatores estão diretamente relacionados à eutrofização, todas as abordagens voltadas ao entendimento ou a redução dos impactos do super enriquecimento de nutrientes devem, antes de tudo, considerar o influxo de água doce e os padrões que envolvem o carregamento de nutrientes (BOARD, 2000).

O estágio final da eutrofização artificial é indesejável para os fins humanos, posto que é praticamente irreversível, sendo necessário um grande investimento de capital e energia para evitar a inutilização do corpo hídrico através do envelhecimento precoce e a morte do ecossistema em questão. Dentre as formas de minimização ou eliminação do processo de eutrofização, destacam-se o tratamento de efluentes e a construção de canais de desvio de efluentes (ESTEVEZ, 1998).

Em decorrência da complexão de fontes, destinações e efeitos dos nutrientes, além das complexas problemáticas socioeconômicas e políticas agregadas ao problema, é perceptível a necessidade de esforços locais, estaduais, regionais e federais que visam o desenvolvimento de estratégias eficazes voltadas à redução dos impactos resultantes do excesso de nutrientes, e, ainda, uma compreensão dos tipos de nutrientes que são importantes, suas fontes e mecanismos de transporte, além das ações antrópicas que atuam no aumento de sua abundância, e, finalmente, de mecanismos eficazes para reduzir a sua introdução no ambiente (BOARD, 2000).

Uma vez que uma das causas da eutrofização artificial é a excessiva quantidade de nutrientes limitantes como o fósforo, a prevenção a entrada de poluentes ou a remoção de altas cargas de fósforo se mostram uma alternativa de sucesso, principalmente através da redução das fontes de entrada externas, como o esgoto, ou, a reciclagem interna de fósforo dos sedimentos presentes no ambiente (ANSARI *et al.*, 2010). A utilização de tratamentos químicos como a cal para precipitar o fósforo e provocar a formação de fosfatos de cálcio, a fim de remover este nutriente também é uma opção utilizada atualmente para esse fim (MCCORQUODALE-BAUER; CICEK, 2022).

3.4 Tratamento de efluentes para mitigação da eutrofização.

Entende-se por efluente as águas residuárias resultantes de atividades industriais ou esgotos que acabam por fluir para as águas superficiais após serem tratadas ou não, tais águas

não são descritas como efluentes enquanto passam por processos de reutilização ou tratamento, e sim, até que sejam liberadas nas águas superficiais (EPA, 1993).

Diferentemente de outros países, a preocupação com os sistemas voltados ao tratamento de efluentes no Brasil teve início apenas nas últimas décadas. A partir dos anos 70, países desenvolvidos observaram a necessidade de remodelação dos sistemas de tratamento de esgoto, para que pudessem remover nutrientes importantes, como o fósforo e o nitrogênio, visto que, até então, o principal objetivo era apenas a remoção de compostos biodegradáveis e sólidos em suspensão (GUALBERTO, 2009).

A indústria faz uso da água principalmente nas atividades que envolvem a lavagem das estruturas físicas do local, na incorporação em produtos e nos esgotos sanitários dos funcionários. Estas águas acabam por ser contaminadas pelos resíduos do processo industrial ou pela perda de energia térmica, gerando então os efluentes líquidos, com exceção da água que é incorporada nos produtos ou que são perdidas por evaporação. Tais efluentes causam alterações na qualidade da água dos ambientes em que serão despejados, gerando, assim, poluição (GIORDANO, 2004).

As águas residuárias podem estar poluídas de várias formas, uma vez que os poluentes presentes podem ser de várias naturezas, como química, física, e/ou biológica, em qualquer forma ou quantidade, havendo ainda a necessidade de medições em tempo real para uma quantificação adequada. Além disso, tais águas usualmente são descartadas em corpos de água ou sistemas de esgoto presentes no município, ou passarão por reutilização ou reciclagem (ALLEY, 2007).

As técnicas, materiais e formas construtivas a serem escolhidas para a remediação destes efluentes devem estar de acordo com a observação de alguns aspectos, como a legislação ambiental, aspectos culturais, econômicos, operacionais, climáticos, quantidade e qualidade do lodo resultante na estação de tratamento, qualidade do efluente tratado, segurança operacional relacionada a possibilidade de vazamentos químicos usados ou dos efluentes, geração de odor, explosões, impactos na vizinhança, confiabilidade para atendimento a legislação ambiental e, finalmente, a possibilidade de reutilização destes efluentes (GIORDANO, 1999).

Ainda, antes de um sistema de tratamento para a remoção de efluentes caracterizados ser selecionado, alguns atributos de cunho geográfico, financeiro e político devem ser observados. Aspectos como a área disponível e topografia local, são algumas das preocupações geográficas envolvidas. O orçamento do projeto e questões que envolvem os custos e a quantidade de tempo são características de feito financeiro. As considerações políticas

envolvem o zoneamento, necessidade de permissão, apoio populacional e legislação regulatória (ALLEY, 2007).

Os níveis de tratamento de efluentes, são caracterizados pelos tipos de materiais que se deseja remover, estando classificados em tratamento preliminar, que visa apenas a eliminação de sólidos mais grosseiros, o tratamento primário, a remoção de sólidos sedimentáveis e uma parte da matéria orgânica, o secundário, que visa a remoção da matéria orgânica e nutrientes como nitrogênio e fósforo através de mecanismos biológicos, e, finalmente, o tratamento terciário, que objetiva-se pela remoção de compostos específicos, podendo serem tóxicos ou materiais não biodegradáveis, além de remoção complementar de nutrientes poluentes, como o fósforo ou nitrogênio (VON SPERLING, 2005).

O nível terciário de tratamento de efluentes que visa a remoção de nutrientes são necessários principalmente pela necessidade de controlar os processos de eutrofização artificial, uma vez que a preservação da qualidade da água dos corpos hídricos que receberão os efluentes depende intimamente da remoção de nutrientes, que, quando em excesso, provocam efeitos indesejáveis no ambiente (GUALBERTO, 2009).

Os tratamentos voltados a aplicação em efluentes devem objetivar-se não apenas em tratar minimamente estes resíduos, mas buscar sanar e atender outras premissas que os envolvem, como o cuidado relacionado a estação de tratamento, a qual não deve gerar incômodos como ruídos ou poluição visual, bem como o cuidado para não gerar resíduos desnecessários ao se fazer uso do tratamento (GIORDANO, 2004).

3.5 Uso de resíduos de concha de moluscos bivalves no tratamento de efluentes

Diante da crescente preocupação relacionada a questões ambientais e os impactos gerados pelas atividades humanas ao ambiente, principalmente quando estas geram grandes quantidades de resíduos, é imprescindível a necessidade de se desenvolver processos que possibilitem a redução da poluição do ambiente, como, por exemplo, a reutilização de resíduos como matéria prima para a produção de materiais valiosos, principalmente quando estes resíduos são baratos e indesejáveis em outras indústrias (JONES *et al.*, 2011).

Dentre as atividades que geram quantidades significativas de resíduos, destaca-se a pesca artesanal de mariscos, uma atividade de extrema relevância em áreas costeiras, e, que auxilia populações ribeirinhas através da geração de renda e alimento, contribuindo assim, para a mitigação da pobreza nestes locais. A geração de resíduos ocorre principalmente na parte final da produção, onde acontece a separação da carne dos animais das suas conchas, uma vez que, a carne do animal representa apenas 25% dos seus pesos totais (FAGUNDES; SILVA, 2022; GONÇALVES *et al.*, 2014).

A poluição provocada pelas conchas desses animais acontece principalmente pelo descarte em locais inapropriados (Figura 3), provocando desequilíbrio no ambiente, resultando em uma utilização em excesso e pouco eficiente dos recursos destes locais, os problemas resultantes do descarte destas conchas são, portanto, majoritariamente negativos. Em entrevista com pescadores na comunidade de Nossa Senhora do Livramento, no Estado da Paraíba, 45% destes apontaram que descartam os resíduos no mar, 22% no lixo comum e, 33%, nos terrenos de regiões próximas (SOUZA *et al.*, 2015).

Figura 4 — Conchas de moluscos bivalves descartadas incorretamente em matagal (a) e (b).



Uma vez que a produção e consequente descarte incorreto das conchas destes organismos provoca impactos ambientais de natureza diversa no ambiente alvo, tornando tais locais uma fonte de poluição iminente, a reutilização destes materiais em outras atividades torna-se uma valiosa ferramenta de mitigação do problema. Dentre as várias formas de se reutilizar estes materiais, a aplicação destes como substrato no tratamento de efluentes ricos em nutrientes como o fósforo tem se mostrado um potencial solução para adicionar um fim mais nobre a estes resíduos (WANG *et al.*, 2013a).

Visto que estes materiais possuem baixo custo, origem natural e baixo valor comercial, a sua utilização para outros fins torna-se ainda mais desejável, uma vez que se adiciona um valor a mais a um resíduo que, até então, seriam descartados incorretamente, ou passariam por tratamentos adequados gerando custos a mais para sua destinação final (VIEIRA, 2016).

Um dos estudos pioneiros com estes resíduos foi realizado por Kwoon *et al.* (2004). O autor mostrou ser possível obter taxas de remoção de mais de 90% de compostos fosfatados com temperaturas de 750 e 800 °C em atmosfera de hidrogênio, e mais de 60% com 700 °C em atmosfera normal, a chave para isso é a transformação do carbonato de cálcio abundante nas conchas em óxido de cálcio, reagindo com os fosfatos da água e convertendo-os em formas solúveis. McCorquodale-Bauer e Cicek (2020), em um estudo recente utilizando conchas de mexilhões, descreveu o processo de transformação do carbonato de cálcio presente nas conchas em óxido de cálcio (Figura 5).

Figura 5 — Reação química realizada na produção de óxido de cálcio a partir do carbonato de cálcio presente nas conchas moluscos bivalves.

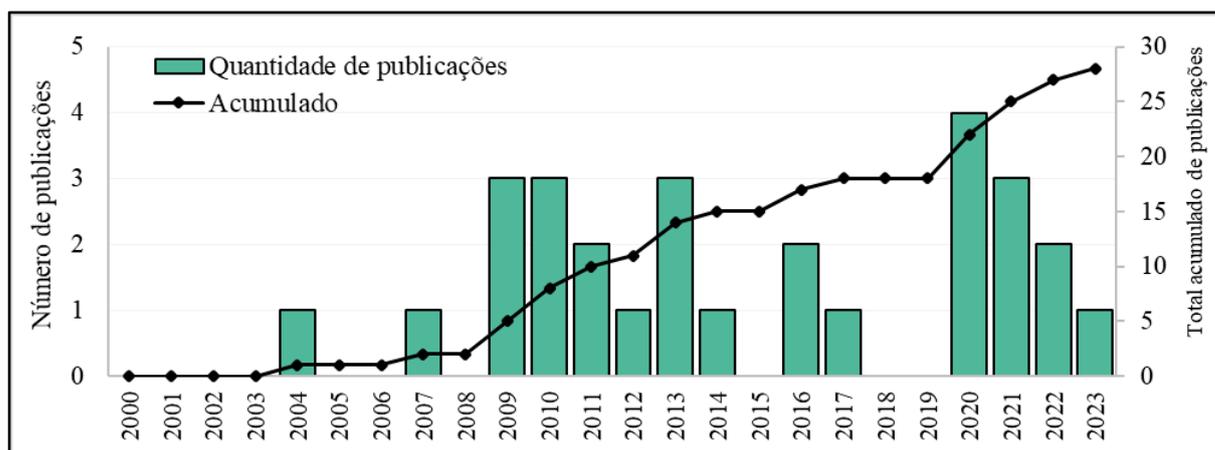


Fonte: Adaptado de Mccorquodale-bauer e Cicek (2020)

Desde a publicação de Kwoon *et al.* (2004), uma grande diversidade de autores de inúmeros países e áreas de estudo buscaram realizar pesquisas sobre estes resíduos sob uma infinidade de perspectivas, gerando uma quantidade significativa de informações acerca do tema e demonstrando a sua versatilidade no tratamento de efluentes, bem como o grande

interesse em sua reutilização. A Figura 6 apresenta o número de publicações envolvendo a reutilização desses materiais, publicados em 3 grandes bases de dados científicas, *Scopus*, *Web of Science* e *Science Direct*, entre os anos 2000 e 2023.

Figura 6 —Evolução da quantidade de publicações relacionadas ao tema, realizadas entre 2000 e 2023 nas bases *Scopus*, *Web of Science* e *Science Direct*.



Fonte: Autor (2023)

Os dados demonstram a quantidade constante de publicações ao longo do intervalo de tempo pesquisado e, ao mesmo tempo, o baixo número de artigos com o foco na temática. Destaca-se o ano de 2020 com o maior número de publicações, seguido de anos com o total de três trabalhos publicados (2009, 2010, 2013 e 2021). A ausência de artigos nos anos iniciais (2000 a 2003) é explicada em razão da primeira publicação encontrada, após requisitos de inclusão e exclusão, referir-se ao trabalho de Kwon *et al.* (2004), publicado apenas em 10 de fevereiro de 2004, o que demonstra um indício de que os métodos analisados têm sido estudados há pouco tempo. Apesar de haver anos mais atuais com ausência de publicações (2015, 2018 e 2019), ao analisar toda a Figura 6, percebe-se que o número de investigações sobre o tema vem aumentando ao longo dos anos.

Observando o tema de investigação destes autores, é possível sintetizar suas finalidades em algumas formas principais de reutilização dos resíduos de conchas de moluscos, como empregá-los sozinhos a fim de testar sua capacidade de remoção de compostos fosfatados, visando a biorremediação de efluentes, sendo este o objetivo mais recorrente entre os trabalhos. Outro ponto observado é a utilização desses resíduos juntamente com outros materiais, por vezes com o intuito de comparar a potencialidade de tratamento utilizando tipos diferentes de substratos, visando a otimização dos resultados.

Há também investigações sobre os mecanismos que envolvem a remoção de nutrientes em águas residuárias, principalmente com foco na redução das concentrações de compostos nitrogenados e fosfatados (PARK, 2009), e incluindo também outras variáveis de interesse e que envolvem o tratamento de efluentes, como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST), (CUI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010; SALIM *et al.*, 2022b).

Autores como Park e Polprasert (2007) avaliaram as possibilidades de melhoria de desempenho de tratamento empregando substrato composto por resíduos de conchas em diferentes arranjos nas etapas de tratamentos (pré e pós filtro). Essas aplicações utilizaram sistemas descentralizados de tratamento de efluentes do tipo *wetlands* construídos, que é objeto de estudo em muitas outras publicações (WANG *et al.*, 2013a; CHENG *et al.*, 2017; NGUYEN *et al.*, 2020; PEREYRA *et al.*, 2019). Também foram investigados a influência da concentração inicial, tempo de contato e a cinética de adsorção dos compostos fosfatados com a aplicação de modelos cinéticos e isotérmicos (PARADELO *et al.*, 2016, PAP *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2013; SALIM *et al.*, 2022a, 2022b; ABDULLAH, 2023).

Outra grande parte dos autores voltaram seus trabalhos com o objetivo de caracterizar a composição físico-química dos materiais, como nas pesquisas de Wang *et al.* (2012) e Nguyen *et al.* (2020). A cinética de remoção dos resíduos no processo de remoção dos compostos de interesse também foi alvo de estudos de vários pesquisadores, como nas pesquisas de Pap *et al.* (2022) e Zapater-Pereira *et al.* (2014). Por fim, as isotermas de adsorção dos materiais também foram estudadas em vários trabalhos que buscavam a otimização e entendimento dos processos de adsorção, tal como conduzido nos trabalhos de Chen *et al.* (2013), Salim *et al.* (2021), Abdullah *et al.* (2021), Salim *et al.* (2022) e Abdullah *et al.* (2023).

Diversos autores realizaram estudos para verificar as principais variáveis de influência na remoção de compostos fosfatados fazendo uso destes resíduos. Martins *et al.*, (2017), em seu estudo com conchas da ostra *Crassostrea gigas*, observou os níveis de influência de diversos parâmetros, como o pré-tratamento térmico aplicado aos materiais, a granulometria, tempo de contato, concentração inicial de fosfato e a concentração dos biossorbentes, obtendo ainda, 95% de remoção com as condições otimizadas de 0,5 g/L de material, 0,5 mm de granulometria e 15 minutos de contato para ostras calcinadas.

Vieira *et al.* (2016), fazendo uso de conchas do molusco *Venerupis pularstra* visando a criação de um substrato natural para o tratamento de efluentes, obtiveram 50%–98% para amostras sintéticas e 86% e 91% para duas amostras de efluentes reais, observando ainda a

influência e interação de fatores como o pH, tempo de contato, massa de substrato, granulometria do substrato e velocidade de agitação do sistema em escala laboratorial.

Os materiais utilizados geralmente são obtidos *in natura* e/ou provenientes de doações de fábricas de processamento. De acordo com Salim *et al.* (2020) algumas dessas fábricas transformam as conchas em produtos ricos em carbonatos e óxidos, eliminando matéria orgânica residual, odores indesejáveis e microorganismos, além de lavar, triturar e peneirar as conchas e, às vezes, também realizar a calcinação.

Dentre o tipo de obtenção e espécies indicadas nas pesquisas, destacam-se o mexilhão de lábio verde (*P. canaliculus*) (ABEYNAIKE *et al.*, 2009; JONES *et al.*, 2011), também conhecido como mexilhão da Nova Zelândia, doados por fábricas de processamento de moluscos; a *Mytilus galloprovincialis* (PARADELO *et al.*, 2016), doada já em estado calcinado por uma fábrica e obtida também *in natura* na ilha de Arousa, Espanha; a *Venerupis pullastra* (Vieira *et al.*, 2016), adquirida em um mercado em São Paulo, Brasil; as amêijoas de casca dura (*Meretrix lyrata*) (Pereyra *et al.*, 2014), doadas por fábricas de processamento de amêijoas congeladas no norte do Vietnã; o mexilhão-zebra (*Dreissena polymorpha*) (Mccorquodale-bauer; Cicek, 2020), coletadas em uma praia próximo ao lago Winnipeg, no Canadá; o mexilhão azul (*Mytilus edulis*) e ostra (*Ostrea edulis*) (PAP *et al.*, 2022), coletados da praia de *Castletown*, entre a Escócia e Reino Unido e o molusco do pântano (*Polymesoda expansa*) (ABDULLAH *et al.*, 2023) coletado na Malásia.

Tão relevante quanto à informação das espécies é o conhecimento sobre a composição química dos materiais utilizados nos experimentos. Essa composição pode variar de acordo com o ambiente em que estão localizados (MCCORQUODALE-BAUER; CICEK, 2020). As conchas de moluscos são constituídas principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3) (PARADELO *et al.*, 2016; VIEIRA *et al.*, 2016), além de outros elementos em proporções bem menores, como apresentado na Tabela 3. De acordo com Paradelo *et al.* (2016), é justamente o alto teor de cálcio que desperta o interesse científico na possibilidade de utilização desse tipo de material para remoção de compostos fosfatados em águas residuárias, que é considerado como um método de baixo custo.

Tabela 3 — Principais resultados da composição das conchas de moluscos bivalves

	Paradelo <i>et al.</i> (2015)		Kwon <i>et al.</i> (2004)	McCorquodale- Bauer & Cicek (2020)
	Concha moída (g kg ⁻¹)	Concha calcinada (g kg ⁻¹)	Concha ostra crua (% peso seco)	Conchas de mexilhão-zebra (%)
CaCO ₃	-	-	-	86,6
C	114	128	-	-
S	3,4	2,1	-	-
N	2,1	2,6	-	-
Ca	280	399	37,4	-
Na	5,2	5,3	-	-
K	202	503	0,012	0,028 ±0,0266
Mg	981	1968	0,269	-
P	54	62	-	-
Fe	-	-	0,034	0,0084 ±0,003
Al	-	-	0,036	-
Mn	-	-	0,011	0,0047 ±0,001
Cu	-	-	0,001	0,0006 ±0,001
Zn	-	-	0,011	0,0149 ±0,0098

No que concerne aos parâmetros de qualidade dos efluentes submetidos aos diferentes tipos de tratamento, foi observado que as pesquisas direcionaram as investigações à remoção de compostos como o fósforo, fosfato e ortofosfato. Alguns autores associaram as técnicas aplicadas ao controle da eutrofização dos corpos hídricos (YU., 2010; PAP *et al.*, 2022; ABEYNAIKE *et al.*, 2009; ABDULLAH *et al.*, 2023), uma vez que o fósforo é considerado um nutriente limitante da produção primária em corpos d'água estáticos.

Soluções sintéticas e águas residuárias reais são os dois tipos principais de amostras utilizadas para testar a eficiência de remoção dos materiais em relação ao fósforo, fosfato e ortofosfato nos estudos envolvendo essa temática. Dentre as amostras, as soluções sintéticas predominam nas investigações, grande parte delas criadas manualmente em laboratório, através da dissolução de compostos como o dihidrogênio fosfato de potássio, fosfato de sódio dibásico, fosfato monopotássico dentre outros (PARK, 2009; YU; WU; CLARK, 2010; MCCORQUODALE-BAUER; CICEK, 2020; NGUYEN *et al.*, 2020).

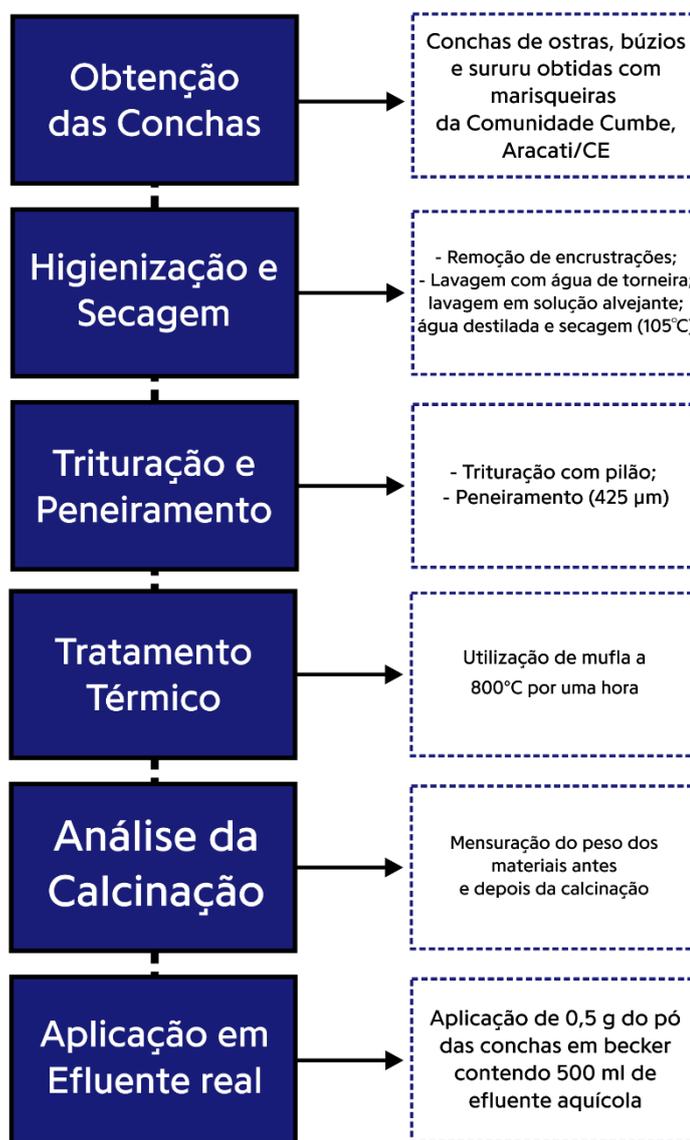
A preferência por amostras sintéticas com concentrações conhecidas pode ser associada a redução de possíveis interferências nos resultados quando se faz uso de efluentes reais, uma vez que, como apontado por Vieira *et al.* (2016), ocorre uma menor eficiência de remoção em amostras reais do que em amostras sintéticas, mesmo utilizando-se das mesmas condições em ambas as amostras. Também pode estar associado a baixa concentração dos compostos fosfatados em alguns efluentes, o que pode dificultar a determinação da concentração quando submetido a tratamentos com elevados níveis de remoção.

Resultados de eficiência de remoção de fósforo, ortofosfato e fosfato se mostram largamente positivos. Entre as maiores taxas de remoção, sobressaem-se estudos em que os materiais são submetidos a pré-tratamentos, como o peneiramento, visando a obtenção de granulometrias controladas, ou passam por altas temperaturas por determinados períodos, como no trabalho de McCorquodale-Bauer e Cicek (2020) que, fazendo uso de granulometrias de 75 μm (micrômetros), 500 e 1000 μm , e temperaturas de 700 e 800° C, obtiveram eficiências maiores que 95% de remoção.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção apresentará os procedimentos utilizados para avaliar a capacidade das conchas de moluscos bivalves na remoção do fósforo presente em efluentes aquícolas, por meio dos processos representados graficamente no fluxograma da Figura 7.

Figura 7 — Etapas seguidas no trabalho para avaliar a capacidade dos materiais em reduzir a concentração de fósforo presente em efluente aquícola.

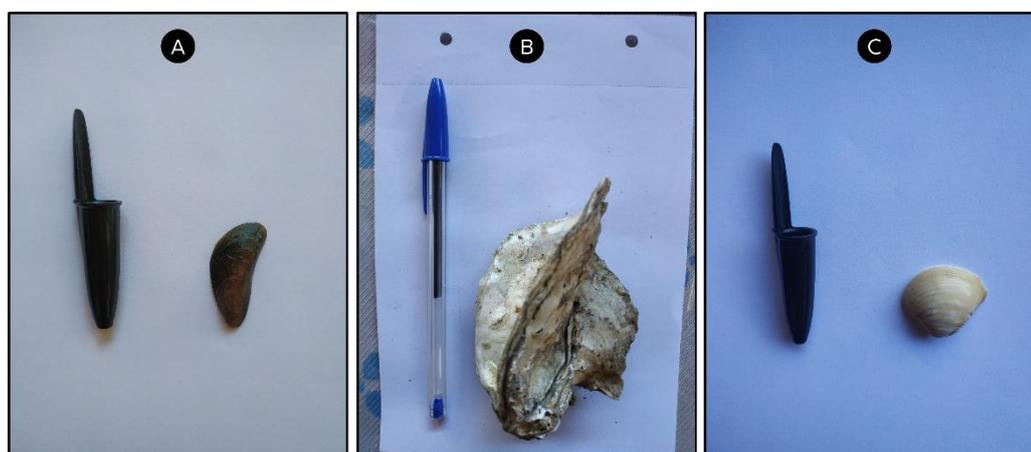


Fonte: Autor (2023).

4.1 Obtenção e limpeza dos materiais utilizados

Os ensaios de remoção de fósforo deste trabalho foram realizados fazendo uso de três tipos de conchas de moluscos bivalves obtidas com marisqueiras da localidade do Cumbe, no município de Aracati, estado do Ceará, Brasil, em dois períodos de tempo distintos, maio de 2022 e maio de 2023. As marisqueiras, que se referem aos animais como “ostras”, “búzios” e “sururu” (mexilhão), (Figura 8) cederam gentilmente tais materiais para a realização dos processos deste estudo.

Figura 8 — Exemplos de conchas de molusco bivalve conhecidos popularmente como “sururu” (a) “ostras” (b), “búzios” (c) obtidas localmente para serem utilizadas nos tratamentos deste trabalho.



Fonte: Autor, (2023).

As conchas foram lavadas com água limpa corrente para tirar a lama e a areia proveniente de seu ambiente natural. Pedacos de madeira, pedras, organismos incrustantes e outros detritos foram retirados manualmente da superfície dos materiais. Em seguida, foram adicionadas no fundo de um recipiente plástico, no qual foi preenchido com uma solução composta por água limpa e hipoclorito de sódio (NaClO), onde ficaram imersas por 24 horas para remover possíveis restos de incrustações, lama e areia nas conchas que podem ter restado das lavagens anteriores (Figura 9).

Figura 9 — Conchas de ostras imersas em solução com água e hipoclorito de sódio.



Fonte: Autor, (2023)

Posteriormente, a solução com água e hipoclorito de sódio foi descartada, e o recipiente novamente preenchido com uma solução de água e detergente, para maximizar a limpeza das conchas e evitar a presença de outros compostos que poderiam influenciar nos processos químicos.

Por conseguinte, os materiais foram escovados fazendo uso de uma escova de cerdas de *nylon*, na solução de água e detergente para uma limpeza mais profunda. As conchas passaram por lavagem em água corrente e, posteriormente, água destilada, para que não houvesse sobras das soluções utilizadas anteriormente, sendo finalmente expostas ao sol por 24 horas para garantir uma secagem completa. Esse processo garantiu uma aparência limpa e clara dos materiais, mitigando qualquer possibilidade de contaminação decorrente de seu ambiente natural.

4.2 Trituração e peneiramento dos materiais

As conchas de moluscos bivalves foram esmagadas com um pilão, com o objetivo de diminuir o tamanho dos pedaços dos materiais e facilitar a passagem dos mesmos através das peneiras metálicas e, conseqüentemente, gerar uma maior quantidade de pó para ser utilizado no estudo.

O pó resultante do esmagamento foi submetido a peneiramento, fazendo uso de duas peneiras inox de análise granulométrica, com aberturas de 1,00 mm e 425 μm , a fim de obter um material final com granulometria de 425 μm (Figura 10).

Figura 10 — Peneiras metálicas com abertura de 1,00 mm e 425 μm utilizadas no peneiramento dos materiais 40.



Fonte: Autor, (2023)

Embora a granulometria desejada fosse 425 μm , a peneira de 1,00 mm foi utilizada inicialmente para facilitar a passagem do pó pela segunda peneira, visto que, o tamanho extremamente pequeno da abertura da dificultaria o peneiramento de forma eficiente. A Figura 11 apresenta o pó das conchas após o peneiramento através das peneiras metálicas.

Figura 11 — Pó resultante de trituração e peneiramento de conchas de ostras (a), búzios (b) e sururu (c).

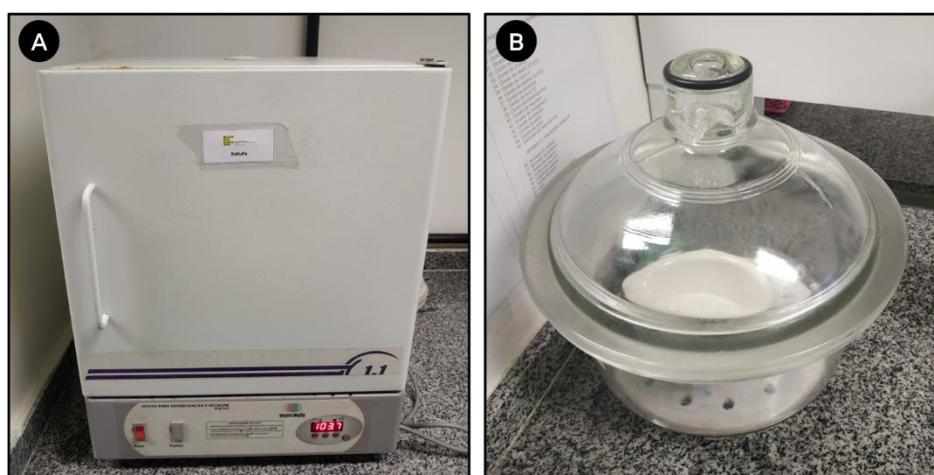


Fonte: Autor (2023)

4.3 Tratamento térmico e avaliação da perda de massa

Após o peneiramento, cada um dos três materiais foi aquecido a 100 °C em uma estufa de esterilização e secagem, modelo EL MAX por 1 hora, para retirar a umidade e aumentar a precisão da pesagem na balança analítica, sendo, seguidamente, colocadas em um dessecador para esfriar (Figura 12).

Figura 12 — Estufa de esterilização e secagem, modelo EL MAX – Odontobrás (a), dessecador utilizado para o resfriamento dos materiais após aquecimento (b).



Fonte: Autor, (2023).

Depois de seco em dessecador e pesado em balança analítica, os materiais foram primeiramente divididos em 3 amostras, que correspondem aos 3 tratamentos deste estudo, sendo estes o tratamento com conchas de ostras, búzios e sururu, sendo cada um desses divididos em 2 condições térmicas: natural e calcinados a 800 °C, totalizando, por fim, 3 tratamentos e 2 condições térmicas para cada tratamento com cada tipo de concha de molusco escolhido.

Cada uma das amostras contendo o pó dos 3 tipos de conchas de molusco bivalves, peneirados e com peso conhecido destinados a calcinação, foram então colocados em cápsulas de evaporação, e então, submetidos ao aquecimento a 800°C por 1 hora, fazendo uso de um forno mufla para anéis, modelo W-ONE EDG (Figura 13), presente no laboratório de microbiologia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), *campus Aracati* – CE, Brasil.

Figura 13 — Forno mufla para anéis, modelo W-ONE EDG, utilizado para o aquecimento dos materiais.



Fonte: Autor (2023)

A fim de estimar o processo de calcinação dos materiais realizado no tratamento térmico, bem como a quantidade de óxido de cálcio (CaO) formado no processo de aquecimento, a perda de massa dos materiais foi avaliada após as amostras destinadas ao aquecimento a 800 °C serem pesadas em uma balança analítica, antes e depois dos processos de aquecimento. O procedimento seguiu o método indicado por McCorquodale-Bauer e Cicek (2020); e Jones *et al.* (2011), que consiste em observar as mudanças na massa dos materiais após os processos de aquecimento, obtendo, assim, a perda de massa percentual, tornando possível estimar o CaO produzido, comparando-a com a perda de massa esperada quando a calcinação é considerada completa, de 44%.

Reforça-se, mais uma vez, que antes de cada pesagem realizada antes e depois do aquecimento na mufla, os materiais foram aquecidos a 100 °C por 1 hora em estufa, e resfriados em dessecador, tentando evitar alterações no peso dos materiais, em decorrência da umidade.

4.4 Efluente utilizado no estudo

O efluente utilizado nos ensaios de remoção de fósforo desta pesquisa foram obtidos de um cultivo de pós larvas de camarão marinho em caixas de água de um sistema heterotrófico, proveniente do Laboratório de Recirculação Aquícola e Aquaponia (LARAQUA) do IFCE, *campus* Aracati.

O efluente foi coletado fazendo uso de um becker de 1 L e uma peneira comum para evitar a coleta de elementos indesejados, como sólidos suspensos, animais, ração, etc. Em seguida, foram armazenados em tambores de 5 L, previamente higienizados com água de torneira, detergente, e água destilada. Após a coleta, os tambores contendo o efluente foram armazenados em geladeira, a uma temperatura de 13,5 °C, a fim de reduzir a alteração das características do mesmo, através da atividade biológica ou reações químicas indesejadas.

Quatro horas antes de cada tratamento, as amostras foram agitadas manualmente, retiradas da geladeira e colocadas em temperatura ambiente, visando a normalização da temperatura para que não ocorresse qualquer comprometimento na velocidade das reações químicas, necessárias no experimento.

Dentre os vários parâmetros de qualidade de água presentes em efluentes, apenas o pH e a temperatura foram alvos da maior parte dos estudos analisados para verificar o seu nível de influência individual na eficiência dos processos de remoção de fósforo por intermédio de resíduos de conchas de moluscos bivalves. Neste estudo optou-se por analisar os parâmetros físico-químicos de relevância para o cultivo de camarões marinhos, da espécie *Litopenaeus vannamei*, a fim de facilitar a aplicação em cultivos reais das metodologias deste trabalho. Para isso, foram enviadas amostras do efluente ao laboratório de análises de água da fazenda CELM – Aquicultura S/A, para a realização de análises de natureza física e química, como potencial hidrogeniônico (pH), temperatura (°C), salinidade, alcalinidade (mg/L), amônia total, (mg/L) e nitrato (mg/L), seguindo a metodologia da APHA (2012).

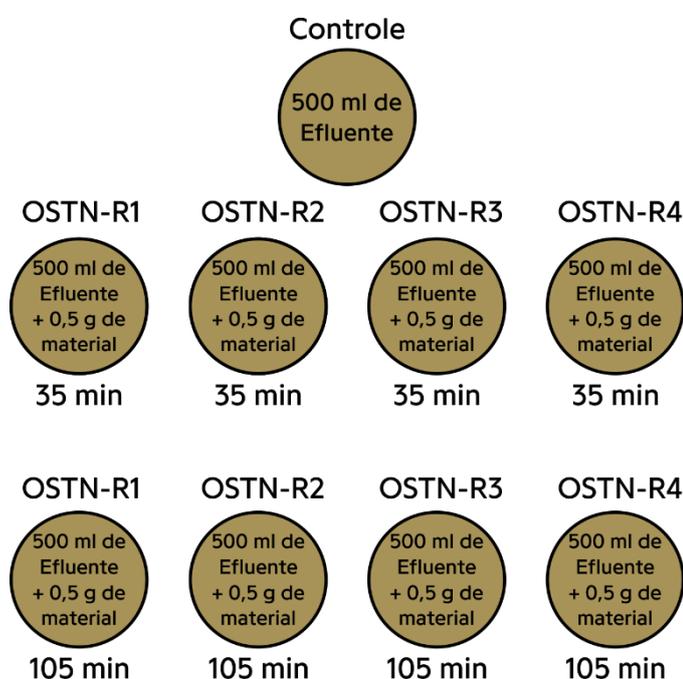
4.5 Aplicação em efluente proveniente da carcinicultura

A capacidade do pó das conchas de moluscos bivalves de remover o fósforo presente em um efluente aquícola foi avaliada através da adição de 0,5 g do material a um Becker de 500 ml contendo as amostras de efluente com concentração variável previamente conhecida de fósforo, na forma de ortofosfato solúvel. Esse procedimento seguiu a metodologia indicada nas pesquisas de McCorquodale-Bauer e Cicek (2020); Jones *et al.* (2011); Martins *et al.* (2016); e Vieira *et al.* (2016).

A quantidade desse nutriente removido da solução por intermédio do tempo de contato dos materiais com o efluente foi mensurada em dois períodos de tempo específicos, 35 e 105 minutos. Uma vez que seria retirado uma alíquota de 25 a 50 ml da amostra, foi utilizado quatro amostras a mais para o segundo tempo de contato avaliado, para evitar alterações no resultado, em decorrência da redução do volume da amostra.

Visando a garantia e confiabilidade dos resultados, os ensaios de remoção foram realizados e quadruplicata, contendo, ainda, uma amostra controle, que seguiu o mesmo procedimento das outras amostras, porém, sem a adição dos materiais, como esquematizado na Figura 14. Assim, foram utilizados dois tratamentos (natural e térmico) considerando dois tempos de contato para cada material, com quatro repetições cada. Na forma natural, em que o pó das conchas não foi tratado termicamente, apenas temperatura ambiente, foram considerados, para fins de identificação: ostras em estado natural (OSTN); búzios em estado natural (BZSN); e sururu em estado natural (SURN). Já os materiais tratados termicamente, calcinados a 800 °C, foram identificados como: ostras calcinadas a 800 °C (OST800°C); búzios calcinados a 800 °C (BZS800°C); e sururu calcinados a 800 °C (SUR800°C).

Figura 14 — Exemplo de esquema seguido para todos ensaios de adição dos materiais em estado natural e/ou submetidos a tratamento térmico em efluente aquícola:



Fonte: Autor (2023)

Após a adição de 0,5 g pó das conchas, as soluções foram agitadas por 10 minutos, a fim de dispersar corretamente os materiais na solução, fazendo uso de uma chapa aquecedora da marca Quimis, com o auxílio de uma barra de agitação magnética adicionada ao fundo do recipiente contendo uma determinada solução, onde o mesmo começa a girar, devido a força magnética presente abaixo da chapa de metal utilizada para aquecer a solução, auxiliando a circulação e mistura completa do líquido com o material sólido (Figura 15).

Figura 15 — Chapa aquecedora utilizada para a agitação do efluente acrescido dos materiais.



Fonte: Autor (2023)

Após a mistura, as soluções foram reposicionadas em seus locais e o tempo de contato foi iniciado. Uma vez que Vieira (2016), avaliando individualmente os níveis de influência de cada variável utilizada nos testes de remoção, constatou em seu trabalho que a velocidade de agitação possui pouca influência na eficiência de remoção de fósforo dos materiais, a utilização de uma chapa aquecedora, ao invés de uma mesa agitadora, foi escolhida, diante de sua praticidade e em face de limitações técnicas encontradas.

Finalmente, a quantidade de fósforo na forma de ortofosfato solúvel na amostra controle e nas outras amostras após cada tempo de contato selecionado ter sido atingido, utilizando o método de Ácido ascórbico (APHA, 1995), um método que viabiliza a quantificação do fósforo através da análise da intensidade da cor azul por espectrofotometria, após a adição de um reagente misto preparado previamente em laboratório. Para este estudo,

foi utilizado um espectrofotômetro da marca biospectro, modelo SP-220 (Figura 16). As análises foram realizadas em faixa de comprimento de onda a 880 nm (nanômetros) e em cubetas de vidro.

Figura 16 — Espectrofotômetro modelo SP-220 da marca biospectro, utilizado para a leitura da absorbância das amostras.



Fonte: Autor (2023)

4.5.1 Método do ácido ascórbico:

O método do ácido ascórbico é um procedimento utilizado laboratorialmente para a quantificação de fósforo, possuindo como princípio a reação em meio ácido do molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e o antimônio tartarato de potássio $(\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ com o ortofosfato, para que haja a formação de um heteropoliácido, a saber, o ácido fosfomolibdico $(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$, onde ocorre a redução ao azul molibdênio, que é colorido intensamente pelo ácido ascórbico (APHA, 1995).

Os reagentes utilizados para a criação das soluções utilizadas neste procedimento (Figura 17) foram o ácido ascórbico, grau P.A (puro para análise), marca NEON, tartarato de antimônio, grau P.A, da marca dinâmica, ácido sulfúrico, grau P.A, marca cinética, molibdato de amônio, grau P.A, marca Vetec, fosfato de potássio monobásico anidro, grau P.A, marca êxodo científica, e, por fim, um indicador de fenolftaleína preparado no próprio laboratório.

Figura 17: Reagentes utilizados para a criação das soluções necessárias para a elaboração do reagente misto. Da direita para a esquerda: Ácido ascórbico, tartarato antimônio, ácido sulfúrico, molibdato de amônio, indicador de fenolftaleína e fosfato de potássio monobásico.



Fonte: Autor (2023)

4.5.2 Soluções:

Os reagentes apresentados na seção anterior foram utilizados para a preparação das soluções que serão misturadas para a criação do reagente misto, que foram adicionados a amostra para avaliar a quantidade de ortofosfato presente. O método resulta em uma solução de coloração azul, com intensidade de acordo com o teor de ortofosfato presente na amostra, que permite a sua leitura pelo espectrofotômetro. As soluções foram preparadas seguindo a metodologia apresentada pela APHA, (1995), da seguinte forma:

- Ácido sulfúrico 5N (concentração normal): Adicionou-se lentamente e com agitação, 140 ml de ácido sulfúrico concentrado em 900 ml de água destilada.
- Tartarato de antimônio e potássio: dissolveu-se 1,371g de K (potássio). Meio de H₂O em 400 ml de água destilada, sendo completado com 500 ml.
- Solução de molibdato de amônio: dissolveu-se 20 g do molibdato de amônio em 500 ml de água destilada.
- Ácido ascórbico 0,1M (molar): dissolveu-se 0,880g de ácido ascórbico em 100 ml de água destilada. Uma vez que a solução estável por apenas a uma semana a 4 °C, sendo preferível que o mesmo seja feito minutos antes da preparação do reagente misto, optou-se por criar esta solução a cada dia de análises.

4.6 Processo de leitura da absorvância das amostras:

Para a leitura da absorvância das amostras, foi adicionado, com o auxílio de pipetas graduadas de 25, 10, 5 e 20 ml, 50 ml de ácido sulfúrico 5N, 5 ml de tartarato de amônio, 15 ml de molibdato de antimônio e 30 ml de ácido ascórbico a um becker de 125 ml, de modo que após cada adição, o recipiente foi agitado manualmente, a fim de homogeneizar o líquido.

Por conseguinte, 8 ml do reagente misto foi retirado fazendo uso de uma pipeta graduada de 10 ml, e então, adicionado a cada um dos 6 Erlenmeyers de 125 ml, que continham, com exceção da amostra branca, 25 ml do efluente bruto, do efluente após a adição dos materiais, da amostra controle, e 25 ml de água destilada, sendo esta, utilizada para diluir a amostra e evitar alterações devido a turbidez do efluente.

Finalmente, após 15 minutos de reação do reagente misto na amostra ter sido atingido, a leitura da absorvância das amostras foi realizada por intermédio de um espectrofotômetro, com a faixa de comprimento de onda de 880 nm, cubetas de vidro e utilizando, inicialmente, uma amostra branca como referência.

4.7 Eficiência de remoção de ortofosfato

Após a obtenção da concentração, em mg/L, do ortofosfato nos diferentes tratamentos aplicados, foram determinadas as eficiências de remoção, E (%), considerando a concentração da amostra controle e da amostra após tratamento. Nesta etapa foi utilizada a seguinte equação, conforme Pap *et al.* (2022):

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

Sendo C₀ e C_e a concentração inicial e pós-tratamento de ortofosfato (mg/L), respectivamente.

Para verificar a normalidade aplicou-se o teste de homogeneidade das variâncias, em seguida utilizou-se a análise de variância ANOVA (p<0,05). Quando encontrado diferenças estatísticas entre as médias dos tratamentos foi aplicado o teste de Tukey. Os testes estatísticos foram realizados usando o *software* Excel

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da calcinação das conchas:

A conclusão da calcinação e posterior transformação do CaCO_3 presente nos materiais em CaO foi avaliada através da perda de massa observada após os materiais passarem pela calcinação a 800°C por 1 hora em mufla, resfriados em dessecador, e, finalmente, terem seus pesos mensurados em balança analítica. O cálculo utilizado para obter o percentual estimado de produção de CaO, foi realizado ao se comparar a perda de massa percentual com a perda de massa esperada quando se obtém a calcinação completa do CaCO_3 , de 44%.

A Tabela 4 apresenta os resultados dos três tipos de conchas que foram submetidas a calcinação, o tamanho da partícula utilizado, a perda de massa percentual e a porcentagem de CaO produzida no processo de aquecimento.

Tabela 4 — Percentual de perda de massa atingida, e percentual estimado de produção de CaO observado nos três materiais utilizados.

Material	Granulometria (μm)	Perda de massa (%)	CaO resultante estimado (%)
Ostra	425	16,55	37,61
Búzio	425	12,66	28,77
Sururu	425	14,18	32,23

Fonte: Dados da pesquisa

A perda de massa observada nos três tipos de concha usadas neste trabalho não está próxima com os resultados de outros estudos. McCorquodale-Bauer e Cicek (2020), trabalhando com conchas de mexilhão zebra (*Dreissena polymorpha*) em um forno mufla modelo Thermolyne Dubuque IV, em condição atmosférica normal, granulometria de 0,500 a 1,00 mm e temperatura de 800°C , obtiveram perda de massa de 27%, e um percentual de produção de CaO de 63,37%.

As diferenças observadas entre o presente estudo e o de McCorquodale-Bauer e Cicek (2020), pode estar associada a diferenças metodológicas e o tamanho da partícula utilizada em cada pesquisa. Enquanto o autor optou por dividir 1g do pó das conchas para cada cadinho posto na mufla, promovendo, assim, uma maior uniformidade, superfície de contato e transferência de calor no momento do aquecimento, e, posteriormente, maior perda de massa.

Esta pesquisa, diante de limitações técnicas enfrentadas, utilizou apenas um recipiente para a queima de cada um dos materiais utilizados, resultando em menor uniformidade e superfície disponível para o calor proveniente da mufla.

Além disso, a granulometria utilizada por McCorquodale-Bauer e Cicek (2020) foi ligeiramente maior do que a utilizada neste trabalho, resultando em uma perda de massa maior, ao contrário do esperado em sua pesquisa, uma vez que a expectativa era maior perda em partículas menores, diante de uma maior superfície de contato e transferência de calor.

Por sua vez, Jones *et al.* (2011), estudaram, dentre outras variáveis, a calcinação de conchas de moluscos bivalves utilizando conchas do mexilhão de lábios verdes (*Perna canaliculus*), um dos resíduos sólidos da indústria da aquicultura da Nova Zelândia, fazendo uso de uma fornalha tubular com temperatura a 800°C, tamanho de partícula de 125 µm, atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 5 a 10 K (Kelvin) por minuto e temperatura de espera de 1 hora, obtiveram percentual de CaO em torno de 90%.

Lee *et al.* (2009), em seu trabalho realizado na Coreia do Sul com conchas de ostras provenientes de cultivos da região, fez uso de temperaturas entre 650-800°C, tamanho de partícula entre 0,355 mm (355 µm) e 1,40 mm (140 µm), em atmosfera normal, ou, com a presença de nitrogênio (pirólise), obtiveram picos de formação característicos de CaO em atmosfera de nitrogênio a 750°C, obtendo, ainda, a maior perda de massa em torno de 51% sob atmosfera de nitrogênio e 45% em atmosfera de ar, ainda na temperatura de 750°C.

Os resultados de perda de massa de Lee *et al.* (2009) para as duas atmosferas utilizadas corroboram diretamente com o estudo de Kwoon *et al.* (2004), que obteve a mesma porcentagem de remoção em ambas as condições, utilizando uma temperatura correlata com seu estudo, através de análises termogravimétricas realizadas em sua pesquisa, afirmando, ainda, que a maior perda de massa em atmosfera de nitrogênio indica uma maior decomposição térmica sob essa condição.

5.2 Caracterização físico-química do efluente:

A Tabela 4 apresenta os resultados da caracterização físico-química realizada no efluente utilizado nos ensaios de remoção de fósforo desta pesquisa.

Tabela 5 — Parâmetros físico-químicos do efluente utilizado nesta pesquisa e níveis ideais.

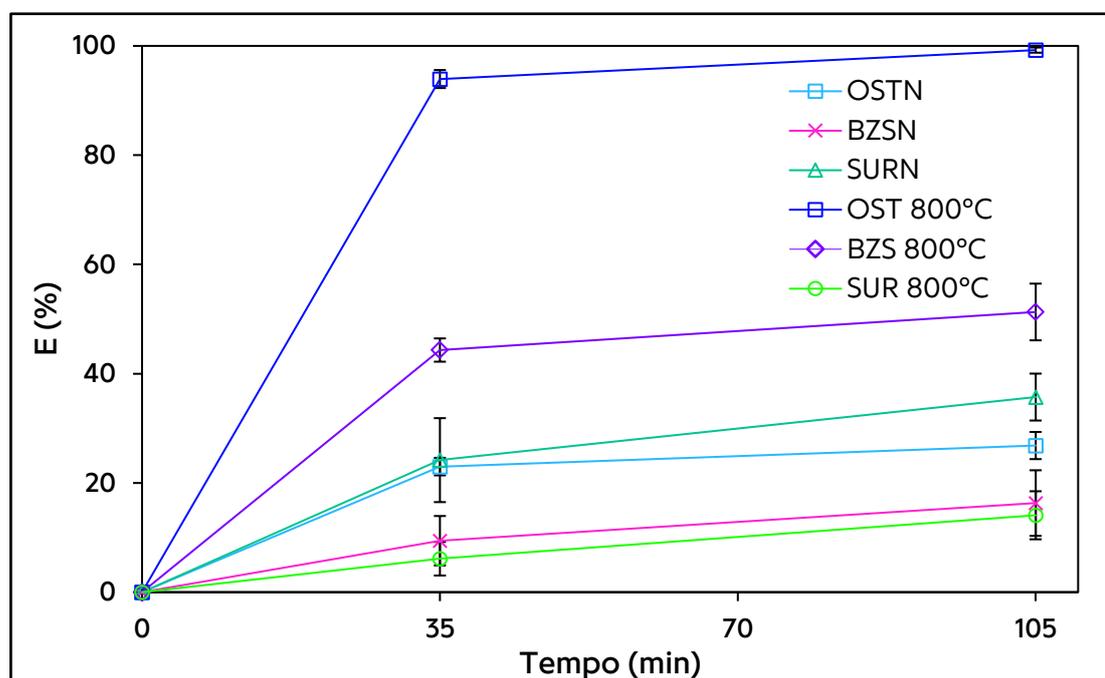
Parâmetro:	Valores
pH	8,00
Temperatura (°C)	26,9
Salinidade	6
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	235
Amônia tóxica (mg/L)	0,01
Nitrito (mg/L)	0
Ortofosfato solúvel (mg/L)	11,11 ± 3,81 mg/L

Fonte: Dados da pesquisa.

5.4 Remoção de fósforo do efluente aquícola:

Os resultados de eficiência de remoção de fósforo presente em efluentes aquícolas com concentração média de $11,11 \pm 3,81$ mg/L de ortofosfato foi avaliada em função do tempo após a adição do pó peneirado das conchas de ostras, búzios e sururu em estado natural e calcinados a 800°C estão representados graficamente na Figura 18. A tabela 6 apresenta a concentração em mg/L de ortofosfato solúvel presente no efluente utilizado antes e depois da aplicação dos materiais, bem como as porcentagens de eficiências de remoção em relação a tipos de concha e tempo de contato utilizado.

Figura 18 — Eficiências da remoção de ortofosfato obtidas com conchas de ostras, búzios e sururu, considerando os diferentes tratamentos.



Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 6 — Média de remoção, concentração de ortofosfato do efluente bruto antes e depois da aplicação dos materiais em relação aos tempos de contato utilizados e verificação de variância entre os tratamentos para cada tipo de concha e tratamentos térmico.

Material	Tempo de contato (min)	Concentração de PO_4^{3-} Antes (mg/L)	Concentração média de PO_4^{3-} Depois (mg/L)	Média de eficiência de remoção (%)
OSTN	35	13,5	$10,44 \pm 0,18$	$22,99 \pm 1,6$ b
OSTN	105	13,5	$9,92 \pm 0,29$	$26,84 \pm 2,4$ cd
OST800°C	35	5,53	$0,33 \pm 0,07$	$93,94 \pm 1,6$ d
OST800°C	105	5,53	$0,04 \pm 0,03$	$99,23 \pm 0,47$ d
BZSN	35	10,82	$10,08 \pm 0,38$	$9,42 \pm 4,5$ a
BZSN	105	10,82	$9,00 \pm 0,06$	$16,3 \pm 6$ ab
BZS800°C	35	17,60	$9,7 \pm 0,02$	$44,3 \pm 2,13$ ef
BZS800°C	105	17,60	$8,8 \pm 0,91$	$51,3 \pm 5,18$ f
SURN	35	10,87	$8,24 \pm 0,72$	$24,2 \pm 7,6$ bc
SURN	105	10,87	$6,9 \pm 0,40$	$35,7 \pm 4,3$ de
SUR800°C	35	10,77	$10,36 \pm 0,30$	$6,12 \pm 3,0$ a
SUR800°C	105	10,77	$9,2 \pm 0,47$	$14,1 \pm 4,3$ ab

*Letras distintas indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Dados da pesquisa

O pó das conchas de ostras com granulometria de $425 \mu\text{m}$ e em estado natural conseguiu remover mais de $23 \pm 1,6\%$ de ortofosfato solúvel nos primeiros 35 minutos de contato dos materiais com o efluente, aumentando para cerca de $26,8 \pm 2,4\%$ após 105 minutos de contato com a amostra. No que diz respeito ao pó das conchas de ostras calcinadas a 800°C por 1 hora, obteve-se mais de $93,9 \pm 1,6\%$ de remoção nos primeiros 35 minutos de contato, aumentando, ainda, para $99,2 \pm 0,4\%$ após 105 minutos.

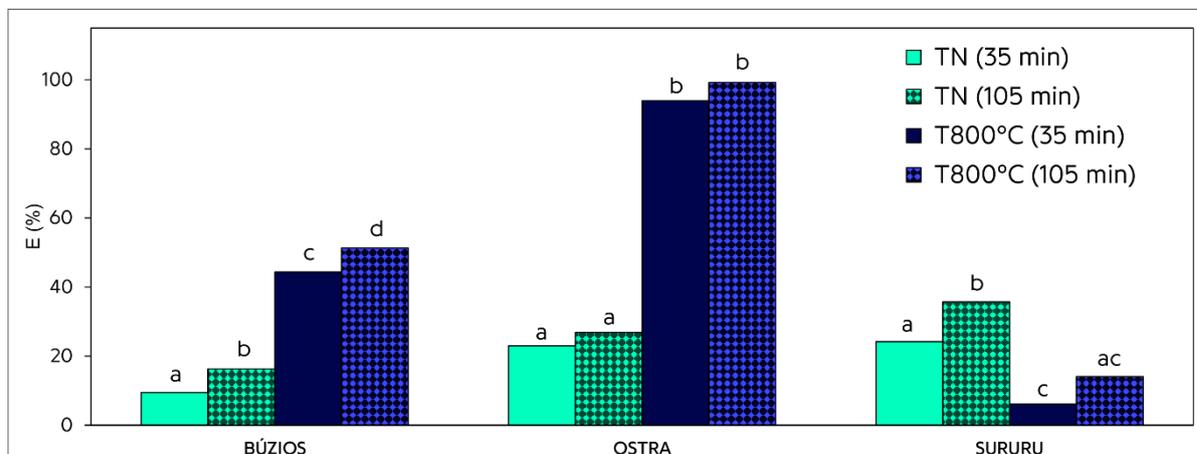
As conchas de búzios em estado natural, por sua vez, obtiveram, nos primeiros 35 minutos, apenas $9,4 \pm 4,5\%$ de remoção de ortofosfato, aumentando para $16,3 \pm 6\%$ após o tempo de contato final de 105 minutos ter sido avaliado. Quando aplicadas após calcinação, os resultados se mostraram superiores, atingindo uma média de $44,3 \pm 2,1\%$ nos primeiros 35 minutos, e $51,2 \pm 5,1\%$ no último tempo de contato.

Quanto ao pó das conchas de sururu (mexilhão) em estado natural, que foram aplicadas no efluente, obteve-se $24,1 \pm 7,6\%$ de remoção em 35 minutos, e $35,7 \pm 4,2\%$ após 105 minutos de aplicação dos materiais na amostra. Conchas de sururu calcinadas resultaram em $6,12 \pm 3,0\%$ de remoção em 35 minutos, e, posteriormente, $14 \pm 4,3\%$ após 105 minutos.

Ao comparar as eficiências de remoção de ortofosfato entre os tratamentos (Figura 19), considerando os 3 tipos de conchas, bem como os dois tempos de contato selecionados, observa-se que dentre os tratamentos naturais e tempo de contato de 35 minutos, o pó das conchas de sururu e ostras obtiveram os maiores resultados de remoção para o tratamento natural, em torno de 20%, estando, por último, as conchas de búzios, que removeram menos de 10% do composto.

Para análise de significância entre os resultados de eficiência de remoção de ortofosfato em cada material utilizado, o teste de Tukey foi aplicado primeiramente no desempenho de remoção considerando os tratamentos por materiais. Dessa forma, para o tempo de contato de 35 minutos e condições naturais, apenas as conchas de búzios apresentaram diferença estatísticas quando comparadas aos demais tratamentos com o mesmo material. Sob as mesmas condições, as conchas de ostras tiveram eficiência semelhante ao tempo de 105 minutos, enquanto a eficiência de remoção com as conchas de sururu não diferiu do resultado com tratamento térmico e tempo de contato de 105 minutos, a um nível de significância de 5%.

Figura 19 — Comparação individual das eficiências entre cada tipo de concha na remoção de ortofosfato considerando o tratamento térmico e o tempo de contato.



*Letras distintas indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Dados da pesquisa.

Quanto ao tempo de contato de 105 minutos, entre os 3 tipos de conchas em estado natural, as conchas de sururu obtiveram maior remoção em comparação aos outros 2 materiais, obtendo quase 30% de remoção, se comparado as ostras, com pouco mais de 20%, e os búzios, com pouco mais de 15%. O teste de tukey, aplicado nas condições citadas, indicou haver uma diferença significativa entre os resultados dos búzios e os demais tratamentos desse mesmo material, acontecendo o mesmo com os resultados do sururu.

No que concerne os materiais calcinados, as conchas de ostras, que obtiveram resultados notavelmente superiores quando tratados a 800 °C, apresentaram apenas dois grupos que diferiram apenas pelo tipo de tratamento, natural e térmico. No entanto, salienta-se a baixa concentração de ortofosfato presente no efluente em que estes materiais foram aplicados, estando com quase metade da concentração, se comparado com as taxas de ortofosfato em todas as outras amostras dos outros tratamentos com os diferentes tipos de conchas e tratamento térmico.

Pelo teste de Tukey, os diferentes tempos de contato não aumentaram a eficiência de remoção de ortofosfato ao considerar o tipo de tratamento empregado, ou seja, o resultado do tratamento natural não diferiu entre os tempos de 35 e 105 minutos, acontecendo o mesmo com o tratamento a 800 °C para a ostra. Para os testes com as conchas de búzios, o teste de Tukey indicou diferença significativa entre todos os tratamentos e tempos de contato aplicados,

indicando a formação de quatro diferentes grupos desse material. Já para as conchas de sururu, os tratamentos após calcinação não diferiram significativamente.

Poucos estudos buscaram utilizar mais de um tipo de concha de molusco em ensaios de remoção de fósforo em efluentes, sejam eles sintéticos ou reais, tampouco, comparar a eficiência de remoção entre eles. Vieira *et al.*, (2016), utilizou conchas da ostra plana européia (*Ostrea edulis*) em comparativo com as da espécie *Venerupis pullastra*, ambas sem tratamento térmico, visando avaliar o nível de influência da heterogeneidade entre os substratos, obteve resultados um pouco maiores para amostras de substrato provenientes das conchas de ostras.

Pap *et al.* (2022), utilizaram conchas da ostra plana européia (*Ostrea edulis*) e mexilhões (*Mytilus edulis*) em estado natural e calcinados por 1 hora em atmosfera normal e temperatura por volta de 700 °C, aplicados a um efluente sintético, alcançando 10% de remoção para conchas cruas de mexilhão e menos de 20% para ostras na mesma condição térmica. Conchas de ostras calcinadas obtiveram em torno de 40% de remoção, enquanto as de mexilhão, menos de 20%.

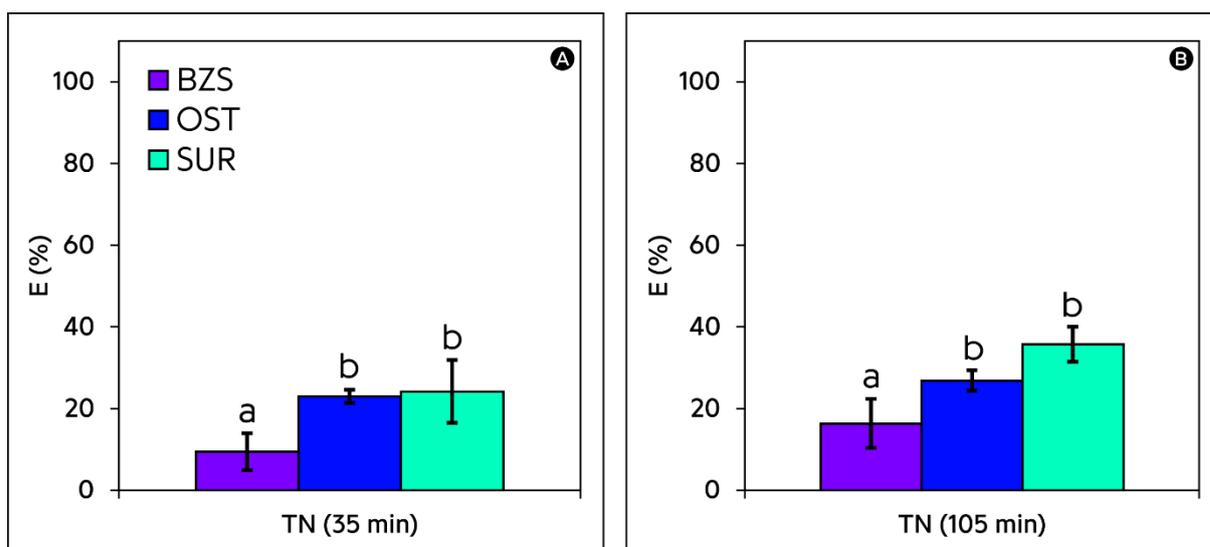
Pereyra *et al.* (2014), trabalhando com conchas de ostras e mexilhões, em estado cru e calcinado, com granulometria de 0,3 mm (300 µm) como filtros em sistemas de terra úmida construída (*constructed wetlands*), visando a remoção de fosfato de amostras sintéticas e águas residuais domésticas, obtiveram, com ostras cruas, 76% de remoção em efluente sintético, e 16% em águas residuárias domésticas. Conchas de mexilhão cruas em efluente sintético e real obtiveram, igualmente, 17% de remoção. Para ostras e mexilhões pirolisados, os autores alcançaram remoção quase completa de fósforo para efluente sintético e real, na primeira hora de tempo de contato dos materiais.

Ao se comparar a eficiência de remoção dos 3 materiais, considerando cada tempo de contato com o efluente (Figura 20), nota-se que a capacidade de remoção foi pouco acrescida após o tempo inicial de 35 minutos e o tempo final de 105 minutos para os três materiais, indicando que a aplicação desses resíduos em estado natural promove uma velocidade de remoção bastante lenta, justificando a escolha por tempos de contato mais longos pelos autores que estudaram estes materiais neste estado. Quando aplicado o teste de Tukey, a um nível de significância de 5%, obteve-se diferença significativa entre as médias de remoção das conchas de búzios, em contraste com os outros dois tipos de concha, para ambos os tempos de contato. As conchas de ostras e sururu, que não diferiram estatisticamente, apresentaram uma maior capacidade de remoção.

Ao considerar as médias de eficiência de remoção, indicadas pelas barras (Figura 20), verifica-se que as conchas de sururu sem tratamento térmico obtiveram as maiores taxas de remoção para ambos os tempos de contato, de mais de 20% após 35 minutos, e mais de 30%

após 105 minutos, enquanto a dos búzios alcançaram os menores valores, em torno de 10% em 35 minutos e menos de 20% após 105 minutos.

Figura 20 — Comparação das eficiências de remoção de ortofosfato entre os diferentes materiais considerando o tratamento natural com tempo de contato de 35 min (A); o tratamento natural com tempo de contato de 105 min (B). As barras indicam as médias, e as linhas verticais indicam o desvio padrão de cada tratamento.



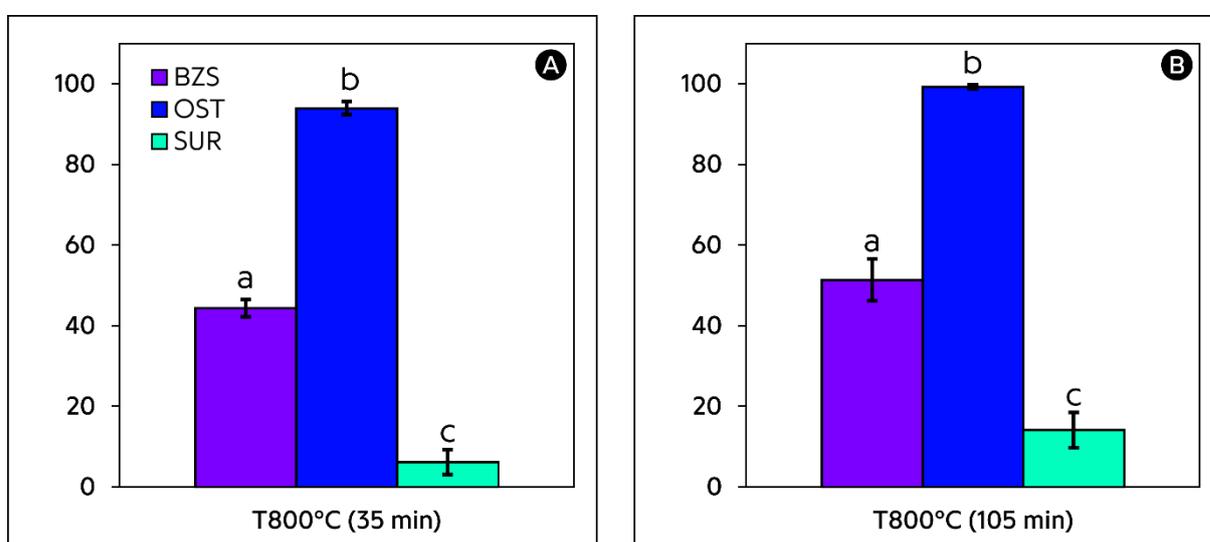
Fontes: Dados da pesquisa

Vieira *et al.* (2016), investigaram o nível de influência de diversos tempos de contato diferentes entre o pó das conchas do búzio da espécie *Venerupis pullastra*, de 2, 10 e 24 horas, chegaram à conclusão que um maior tempo de contato permite uma maior adsorção de fósforo dos materiais crus. Pereyra *et al.* (2014), fazendo uso de conchas de ostras cruas como meio filtrante em *wetlands*, avaliaram o tempo de contato ao longo de 7 dias, medindo, ao longo deste tempo total, as taxas de remoção em tempos distintos, como 1 hora, 1 dia e 7 dias. Salim *et al.* (2021), em sua pesquisa com conchas do mexilhão zebra (*Dreissena polymorpha*) em estado natural aplicadas em efluente real proveniente de uma planta de tratamento de águas residuárias, utilizaram o tempo de contato entre o pó das conchas e o efluente em um tempo total de 7 dias.

Ao se comparar a eficiência de remoção de ortofosfato entre os três tipos de conchas utilizadas após passarem pelo processo de calcinação a 800 °C (Figura 21), verifica-se uma elevada taxa de remoção já nos primeiros 35 minutos para as conchas de ostras e búzios, havendo moderado acréscimo de 5,3% para conchas de ostras, e, 7% para os búzios, quando

alcançado o tempo final de avaliação de 105 minutos. Para as conchas de sururu, observou-se um nível extremamente baixo de remoção no primeiro tempo de contato, aumentando 7,9% no tempo final. O teste de Tukey, aplicado com nível de significância de 5%, identificou diferença estatística entre as 3 médias, para ambos os tempos de contato utilizados nesta pesquisa.

Figura 21 — Comparação das eficiências de remoção de ortofosfato entre os diferentes materiais considerando o tratamento de 800 °C com tempo de contato de 35 min (A) e o tempo de contato de 105 min (B). As barras indicam as médias, e as linhas verticais indicam o desvio padrão de cada tratamento.



Fonte: Dados da pesquisa

Os resultados de remoção desta pesquisa estão de acordo com os resultados de diversos autores nos primeiros minutos de contato dos materiais calcinados com o efluente, independentemente do pré-tratamento que esses materiais foram submetidos, sejam eles sintéticos ou reais, exceto para as conchas de sururu, que removeram quantidades ínfimas de ortofosfato para ambos os tempos de contato.

Kwon *et al.* (2004), utilizando o pó sem peneiramento de conchas calcinadas a 750 °C e dosadas a 5 g/L em uma solução sintética de fosforo com concentração de 30 mg/L, obtiveram, nos primeiros 30 minutos, mais de 65% de remoção, diminuindo levemente após 100 minutos de aplicação. Quando os materiais foram pirolisados, os autores obtiveram mais de 80% de remoção nos primeiros 20 minutos, finalizando em cerca de 95% após 100 minutos.

Um dos resultados mais notáveis está na pesquisa de Martins *et al.* (2016), que aplicaram 1 g/L do pó das conchas da ostra *Cassostrea gigas*, calcinadas a 900 °C por 3 horas,

a uma solução sintética, simulando as características de um efluente de água salgada, obtendo, em apenas 10 minutos, mais de 90% de remoção para partículas de 0,5 mm (500 μm). Aumentando, ainda, cerca de 5% após o tempo de 120 minutos de contato utilizado no estudo.

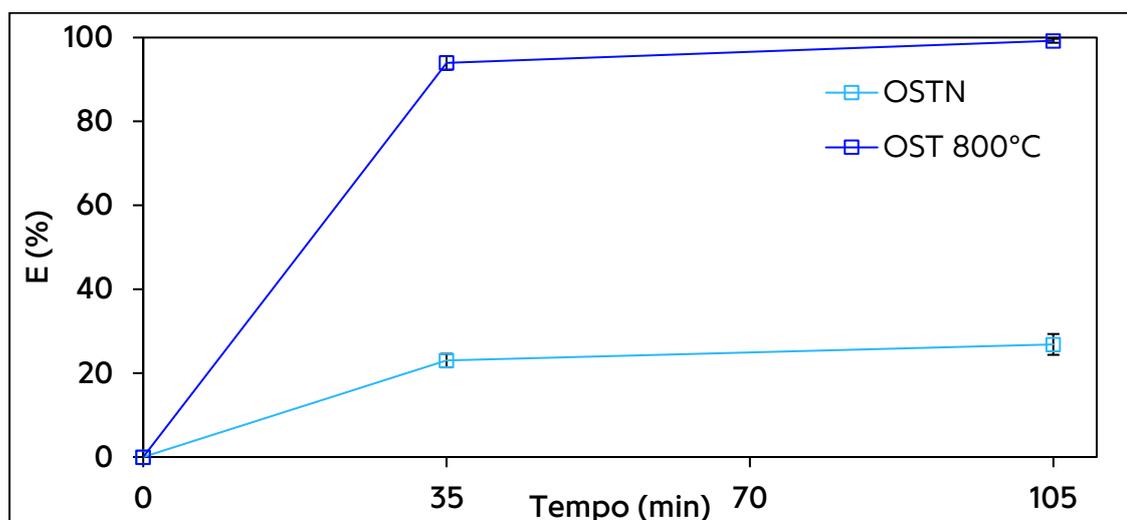
Nguyen *et al.* (2020), utilizou o pó das conchas a 1,4-2 mm (1400 e 2000 μm) da espécie *Meretrix lirata* calcinadas a 800 °C como meio filtrante em *wetlands*, fazendo uso de uma solução sintética, obteve 60% de remoção nos primeiros 30 minutos de aplicação dos materiais no meio aquoso, aumentando cerca de 20% após 48 minutos.

Jones *et al.* (2014), assim como Martins *et al.* (2016), obtiveram altas porcentagens de remoção ao aplicar o pó das conchas do mexilhão de lábios verdes (*Perna canaliculus*) calcinadas a 800 °C por 60 minutos e granulometria de 212 a 250 μm aplicadas a uma solução sintética de 10 mg/L de fósforo, resultando em mais de 95% em menos de 10 minutos, se mantendo nestes níveis de remoção após 90 minutos de experimento.

5.4.1 Remoção de ortofosfato de efluente por conchas de ostras em estado natural e calcinadas

A Figura 22, apresenta, individualmente, os resultados de remoção para conchas de ostras naturais e calcinadas a 800 °C, em função do tempo de 35 e 105 minutos. Tais resultados estão em consonância com os de outros estudos que aplicaram tais materiais em soluções sintéticas padrão criadas em laboratório, contudo, estudos que aplicaram em efluentes reais com concentrações variáveis e conhecidas resultaram em taxas de remoção inferiores ao deste trabalho.

Figura 22 – Resultados da remoção de ortofosfato solúvel por conchas de ostras em estado natural e calcinadas a 800 °C



Fonte: dados da pesquisa

Kwon *et al.* (2004), em seu estudo utilizando conchas de ostras em estado natural dosadas a 5 g/L, quase não obteve remoção de compostos fosfatados nos primeiros 35 minutos de tempo de contato, mesmo fazendo uso de um efluente sintético com concentração padrão. Quanto ao tempo de contato de 105 minutos, o autor obteve em torno de 10% de remoção, não havendo um aumento significativo em relação ao tempo de contato máximo de 120 minutos. Para ostras calcinadas em atmosfera normal em temperatura de 750 °C, foram obtidas taxas de remoção menores que 70% nos primeiros 30 minutos, decaindo para cerca de 60% após 100 minutos de aplicação dos materiais.

Por sua vez, Pap *et al.* (2022), utilizando o pó cru de conchas da ostra plana europeia (*Ostrea edulis*) trituradas, peneiradas e com granulometria menor que a utilizada nesta pesquisa, de 0,125 mm (cerca de 125 µm) aplicadas a um efluente sintético de fosfato com concentração inicial de 23,6 mg/L, pH: 7, 120 min de agitação e dose de adsorvente de 500 mg/L, obteve 17% de remoção em sua pesquisa. Ao calcinar os materiais por 1 hora a 700 °C, os resultados aumentaram de 17% para 42%, se mostrando, ainda, inferiores ao desta pesquisa.

Martins *et al.* (2016), aplicaram o pó natural das conchas da ostra do pacífico (*Crassostrea gigas*) com granulometria de 0,5 mm (500 µm), dose de 5 g^{L⁻¹} em uma solução artificial de 12 mg/L de fosfato, criada a partir da mistura de hidrogênio de potássio (KH₂PO₄) em água do mar sintética, a fim de obter características de qualidade de água parecidas com as de um efluente de cultivo em sistema de recirculação (RAS), obtiveram em torno de 10% de remoção de fósforo, aumentando, ainda, para pouco menos 20%, após 105 minutos. Quanto

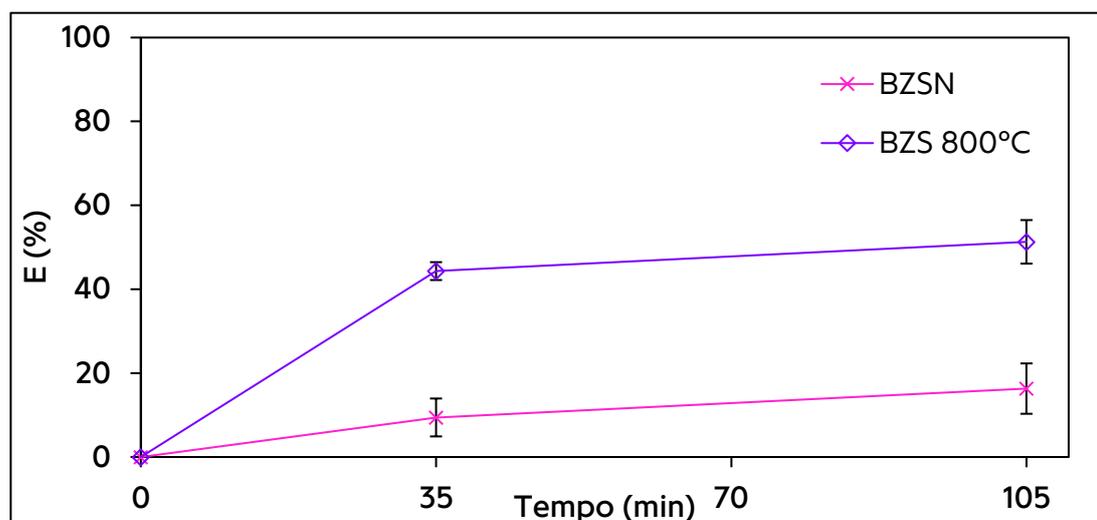
ao material calcinado a 900 °C por 3 horas em atmosfera normal e redução de dosagem para 1 g/L⁻¹, os autores obtiveram mais de 95% de remoção nos primeiros 30 minutos de aplicação, aumentando para remoção quase completa do ortofosfato presente na amostra.

Já Pereyra *et al.* (2014), utilizaram conchas de ostras cruas com granulometria menor que 0,3 mm (300 µm) aplicadas em *wetlands*, fazendo uso de uma solução de fosfato e águas residuárias domésticas, com concentrações variando entre 8,7 a 10,1 mg/L para a solução de fosfato, e 7,2 a 7,6 mg/L para as águas residuárias domésticas, obteve resultados menores que o da presente pesquisa em relação ao efluente real, a saber, 12% a 17%, e, resultados parecidos com a solução de fosfato, obtendo entre 23% e 27% de remoção. Salieta-se, no entanto, o alto tempo de contato dos materiais do autor com suas amostras, que foram de 1 hora, 1 dia, e, 7 dias, valores diretamente maiores que o deste trabalho. No que concerne ao material pirolisado (calcinado sob a presença de nitrogênio) a 750 °C por 1 a 2 horas, os autores atingiram mais de 95% de remoção imediata, tanto em solução sintética quanto efluente doméstico, ampliando para a remoção quase completa ao fim do experimento.

5.4.2 Remoção de ortofosfato de efluente por conchas de búzios em estado natural e calcinadas

A Figura 23, apresenta individualmente os resultados de remoção para conchas de búzios naturais e calcinadas a 800 °C, em função do tempo de 35 e 105 minutos. Tais resultados se mostram fortemente inferiores a maioria dos estudos realizados com tais materiais, sejam eles em estado natural ou calcinado, mesmo considerando sua aplicação em solução padrão de fósforo ou efluente real. No entanto, a maioria dos autores utilizaram dosagens relativamente altas de material, além de tempo de contato largamente maior. Observa-se, ainda, a baixa quantidade de trabalhos com estes materiais submetidos a tratamento térmico.

Figura 23 – Resultados da remoção de ortofosfato solúvel por conchas de búzios em estado natural e calcinados a 800 °C



Fonte: dados da pesquisa

Vieira *et al.* (2016) aplicaram conchas do molusco da espécie *Venerupis pullastra* em estado natural em águas residuárias provenientes de duas fontes, a saber, efluente de tratamento secundário de biorreatores de membranas filtrantes submersas (MBRs) com concentração de ortofosfato de 3,9 mg/L, proveniente de estação de tratamento experimental, e efluente de tratamento secundário com lagoas (WSP), (lagoa aerada, lagoa facultativa e polimento aerado), com concentração de 0,9 mg/L, fazendo uso de condições otimizadas como: pH 9, tamanho de partícula entre 200 e 500 μm , velocidade da mesa agitadora em 100 rpm e tempo de contato de 24 h, obteve 91% de remoção para o primeiro efluente, e, 86% para a segunda amostra. Tais resultados são fortemente superiores ao deste trabalho, a razão para isso pode estar associada ao elevado tempo de contato, bem como as baixas concentrações de ortofosfato dos efluentes utilizados.

Por sua vez, Nguyen *et al.* (2020), buscou, assim como a presente pesquisa, remover o fósforo presente em amostras reais fazendo uso destes resíduos em condição térmica normal e calcinado a 800 °C, no entanto, utilizou-as como meio filtrante em *wetlands* e um efluente proveniente do cultivo de suínos. O autor utilizou ainda uma amostra sintética de 1000 mg/L de P, obtendo 70% de remoção quando aplicou em efluente sintético, com dosagem de 3 g/75 mL após 12 horas, e 90% após 26 horas. Quanto ao material calcinado dosado em 0,5 g/mL, obteve 80% de remoção após 48 minutos, e 99% após 1 hora e 50 minutos.

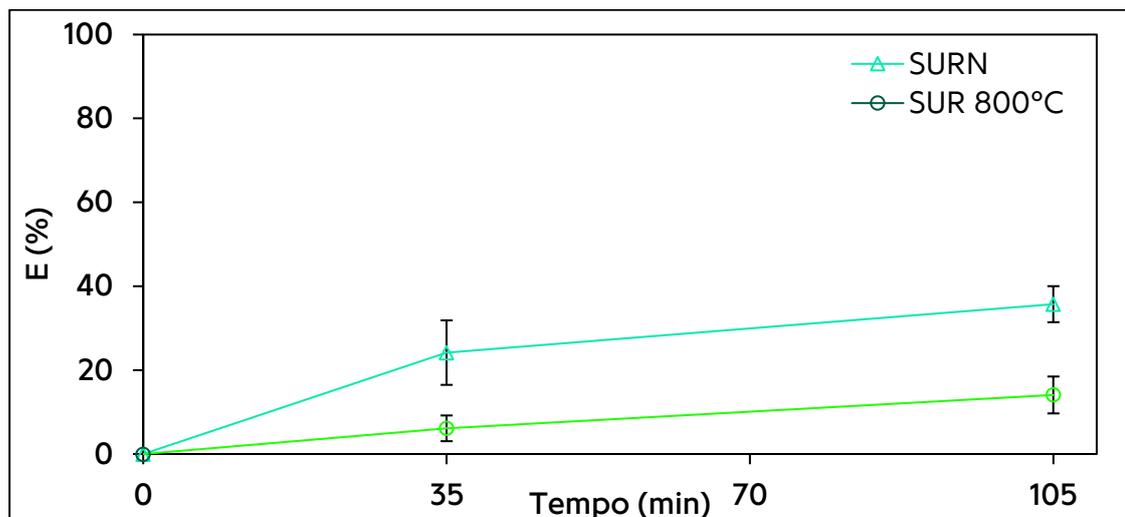
Abdullah *et al.* (2023), em seu estudo de remoção de fósforo aplicando o pó das conchas da espécie *Polymesoda expansa* com granulometria de 1,18 (1118 μm) a 2,36 mm

(2360 μm) com o adsorvente dosado a 2 g/L em uma solução sintética de 100 mL com concentração de 10 mg/L de fosfato monopotássico (KH_2PO_4) e tempo de contato máximo de 5760 minutos, obteve 73% de remoção de fósforo.

5.4.3 Remoção de ortofosfato de efluente por conchas de sururu em estado natural e calcinadas

A figura 24 apresenta individualmente os resultados de remoção para conchas do mexilhão conhecido como sururu, em estado natural e calcinados a 800 °C, em função do tempo de 35 e 105 minutos. Os resultados obtidos estão bastante abaixo dos encontrados na maioria das outras pesquisas, principalmente os que fizeram uso destes resíduos calcinados aplicados em efluente sintético ou real, no entanto, quanto aos resultados que envolvem estas conchas em estado natural, os resultados se mostraram apenas levemente inferiores a maioria das outras pesquisas.

Figura 24 – Resultados da remoção de ortofosfato solúvel por conchas de sururu em estado natural e calcinados a 800 °C



Fonte: Dados da pesquisa

Abeynayke *et al.* (2009), em seu estudo com o pó de conchas do mexilhão de lábios verdes (*Perna canaliculus*) com granulometria entre 212 e 250 μm , em estado cru, aquecidos em atmosfera de nitrogênio (pirólise) a temperaturas por volta de 750 °C por 1 hora, além de dosagem de material por volta de 5 g/L conseguiu pouco mais de 20% de remoção após 30 minutos de estudo, decaindo para menos de 20% após o tempo final de 90 minutos do experimento, resultados próximos ao do presente trabalho. Para conchas pirolisadas, obteve 95% de remoção em 30 minutos, se mantendo neste nível durante o tempo final de avaliação.

Em outro estudo com mexilhões, Salim *et al.* (2021), investigaram a capacidade das conchas cruas do mexilhão zebra (*Dreissena polymorpha*) de remover o fósforo de um efluente contendo 7 mg/L de ortofosfato, proveniente de uma planta de tratamento de águas residuárias (DWTPE), utilizando dosagens de 4, 8, 12, 16, e 20 g, e tempo de contato de 1 a 6 dias, obteve taxas de remoção de 66,1% após 5 dias de contato dos materiais. Tal estudo obteve quase o triplo de remoção que o desta pesquisa.

Pap *et al.* (2022), além de investigar a remoção de fósforo por intermédio de conchas de ostras, também avaliaram a capacidade das conchas do mexilhão das espécies *Mytilus edulis*, utilizando de um efluente sintético de concentração de 23,6 mg/L, pH 7, 120 min de agitação e dose de adsorvente de 500 mg/L, obteve resultados inferiores ao deste trabalho para conchas de sururu, em torno de 10% de remoção para o material em estado cru, e menos de 20% quando este foi calcinado a 700 °C por 1 hora.

6 CONCLUSÕES

Diante do exposto, os resultados da presente pesquisa indicaram, por intermédio dos tratamentos e análises utilizados, que as conchas de moluscos bivalves podem ser utilizadas para a remoção de fósforo na forma de ortofosfato solúvel presente em efluentes da carcinicultura, devido, principalmente, aos tratamentos com conchas de ostras e búzios calcinados, que obtiveram 90% e 43%, respectivamente, de taxas de remoção desse composto com um tempo de contato de 105 minutos.

Embora todas as conchas em estado natural tenham removido menos de 50% de fósforo dos efluentes, é importante observar, (com exceção da concentração do efluente em que as ostras calcinadas foram aplicadas) os elevados níveis de ortofosfato presente nos efluentes deste estudo, sugerindo que esses podem ser aplicados em efluentes que dispõe de uma concentração relativamente baixa, mas que ainda estão fora dos limites aceitáveis para o despejo de efluentes com essas características em outros ambientes. Não obstante, a utilização desses materiais em estado cru oferece um baixo custo de implementação, uma vez que apenas necessitam passar por peneiramento para, possivelmente, obter uma capacidade de adsorção de ortofosfato semelhante aos resultados desta pesquisa.

Além disto, sobressai-se o baixo tempo necessário para se alcançar os níveis de remoção apresentados, bem como o aspecto crescente da taxa de remoção após o primeiro tempo de contato, sugerindo que um tempo maior poderia resultar em taxas de remoção bem mais elevadas, principalmente quando se encontram em estado natural.

Contudo, mais estudos necessitam ser conduzidos a fim de observar os diversos aspectos que envolvem a utilização de conchas de moluscos bivalves para o tratamento de efluentes reais, como a quantificação de resíduos dessa natureza, que são gerados anualmente em decorrência da produção em cativeiro ou captura, a caracterização física e química das conchas, para compreensão da influência da composição das mesmas na remoção de fósforo; a realização de ensaios visando o entendimento dos principais fatores individuais que influenciam as taxas de remoção quando as conchas são aplicadas em efluentes reais; a utilização desses materiais diretamente em corpos d'água, visando o controle da eutrofização, etc.

Por fim, apesar da necessidade de estudos mais completos e minuciosos sob as diversas características dos processos de remoção por intermédio desses materiais, com a finalidade de maximizar a eficiência de remoção de compostos fosfatados utilizando os diversos tipos de conchas existentes, este estudo apresentou exitosamente uma forma mais nobre de se utilizar os resíduos sólidos decorrentes da atividade da mariscagem, possibilitando uma futura

reutilização dos mesmos em escala maior e mitigando os problemas relacionados ao descarte incorreto dos mesmos.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Noorul Hudai *et al.* Removal of phosphate from synthetic wastewater by using marsh clam (*Polymesoda expansa*) shell as an adsorbent. **Biointerface Res. Appl. Chem.**, v. 13, n. 1, p. 56, 2023.

ABEYNAIKE, Arjan *et al.* Pyrolysed powdered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 231-243, 2011.

ALLEY, E. Roberts. Water quality control handbook. McGraw-Hill Education, 2007.

ANSARI, Abid A. *et al.* (Ed.). **Eutrophication: causes, consequences and control**. Springer Science & Business Media, 2010.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. p. 1496. Washington, DC, USA: APHA Press, 2012.

ARUNDEL, John *et al.* Sewage and industrial effluent treatment: a practical guide. Blackwell Science Ltd, 1995.

BALDWIN, Darren S. Organic phosphorus in the aquatic environment. *Environmental Chemistry*, v. 10, n. 6, p. 439-454, 2013.

BOARD, Ocean Studies *et al.* Clean coastal waters: understanding and reducing the effects of nutrient pollution. National Academies Press, 2000.

BOCCHESI, Daniel Celestino Fornari. Eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico. 2008. BOFF, Leonardo. Sustentabilidade: o que é-o que não é. Editora Vozes Limitada, 2017.

BRASIL. 2011. Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

Diário Oficial da União, Poder Executivo. Brasília, DF, 16 mai 2011.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Seção 1, p. 1. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 18 abr. 2023.

CASTILHOS JUNIOR, Armando Borges. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. 2003.

CHEN, Jie *et al.* Equilibrium and kinetic studies of phosphate removal from solution onto a hydrothermally modified oyster shell material. *PLoS One*, v. 8, n. 4, p. e60243, 2013.

CHENG, Gong *et al.* Preparation, optimization, and application of sustainable ceramsite substrate from coal fly ash/waterworks sludge/oyster shell for phosphorus immobilization in constructed wetlands. **Journal of cleaner production**, v. 175, p. 572-581, 2018.

CHIERIGHINI, D. *et al.* Possibilidades do uso das conchas de moluscos. In: **International Workshop advances in cleaner production**. 2011.

Confederação Nacional da Indústria (CNI), Centro de Inovação em Economia Circular da USP, Fundação Espaço ECO® (FEE®), Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia (Ibict). Pesquisa de percepção sobre Economia Circular: Compreendendo os desafios e oportunidades para a aplicação desta nova economia. São Paulo, 13p. set/2018.

CORBRIDGE, Derek EC. Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology. CRC press, 2013.

CUI, Yubo; LIU, Changjian; WANG, Lijun. Feasibility of Acidogenesis Reactor with Shell Carrier for Domestic Wastewater Treatment. In: **2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering**. IEEE, 2010. p. 1-3.

DAJOZ, R. Principios de Ecologia. 7 ed. Porto Alegre: ARTMED, 2005. 520p

DIEGUES, Antonio Carlos *et al.* Pesca e marginalização no litoral paulista. 1973.

EMSLEY, John. The 13th Element: The Sordid Tale of Murder, Fire, and Phosphorus. Nova York: Wiley, 2000.

ESTEVES, Francisco de Assis. Fundamentos de limnologia. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

DA SILVA FAGUNDES, Tainã Fabiane; DA SILVA, Lucineide Balbino. Potencial uso dos resíduos de conchas de moluscos: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, p. e43011326614-e43011326614, 2022.

FIEP, Sistema Federação das Indústrias do Estado do Paraná. A indústria em Revista: Economia Circular. Paraná, V.7, p. 20-22, jan./mar.2020.

FIGUEIREDO, Marina M.; PROST, Catherine. A mariscagem e as mulheres na Baía do Iguape-BA. Seminários Espaços Costeiros, v. 1, 2011.

FOSTER, Allan; ROBERTO, Samanta Souza; IGARI, Alexandre Toshiro. Economia circular e resíduos sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. Encontro internacional sobre gestão empresarial e meio ambiente, São Paulo, 2016.

GONÇALVES, Luzan Beiriz *et al.* Reaproveitamento de conchas de mariscos e resíduos da construção civil em Alagoas. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-ALAGOAS**, v. 1, n. 1, p. 61-71, 2014.

GUALBERTO, Fernanda Ferrari. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

JONES, Mark Ian *et al.* Utilisation of waste material for environmental applications: calcination of mussel shells for waste water treatment. *Advances in applied ceramics*, v. 110, n. 5, p. 280-286, 2011.

KLEIN, Claudia; AGNE, Sandra Aparecida Antonini. Fósforo: de nutriente à poluente!. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, p. 1713-1721, 2012.

KREBS, Robert E. **The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide**. Greenwood Publishing Group, 2006.

KWON, Hyok-Bo *et al.* Recycling waste oyster shells for eutrophication control. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 41, n. 1, p. 75-82, 2004.

LEE, C. W. *et al.* A new recycling material for removing phosphorus from water. *Journal of Cleaner Production*, v. 17, n. 7, p. 683-687, 2009.

Liao, Y.; Wang, X.; Kong, D.; Da, B.; Chen, D. 2023. Experiment research on effect of oyster shell particle size on mortar transmission properties. *Construction and Building Materials*, 375.

Li, H. Y.; Tan, Y. Q.; Zhang, L.; Zhang, Y. X.; Song, Y. H.; Ye, Y.; Xia, M. S. 2012. Bio-filler from waste shellfish shell: preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 256-262.

LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY (Org.). Periodic Table of Elements - Phosphorus. Disponível em: <<http://periodic.lanl.gov/15.shtml>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

MARTINS, Marta C.; SANTOS, Eduarda BH; MARQUES, Catarina R. First study on oyster-shell-based phosphorus removal in saltwater—A proxy to effluent bioremediation of marine aquaculture. *Science of the Total Environment*, v. 574, p. 605-615, 2017.

MCCORQUODALE-BAUER, Kenton; CICEK, Nazim. Zebra mussel shells as an alternative mineral resource for lime production as a phosphorus precipitant. *Environmental Technology*, v. 43, n. 10, p. 1446-1457, 2022.

NADEEM, Yasir. **Potential for treatment of household wastewater by using waste seashells as a biofilter media**. 2018. Dissertação de Mestrado. Norwegian University of Life Sciences, Ås.

NGUYEN, T. A. H. *et al.* White hard clam (*Meretrix lyrata*) shells as novel filter media to augment the phosphorus removal from wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 741, p. 140483, 2020.

PAP, Sabolc *et al.* Enhanced phosphate removal and potential recovery from wastewater by thermo-chemically calcinated shell adsorbents. *Science of the Total Environment*, v. 814, p. 152794, 2022.

PARADELO, R. *et al.* Phosphorus removal from wastewater using mussel shell: investigation on retention mechanisms. *Ecological Engineering*, v. 97, p. 558-566, 2016.

PARK, W. H. Integrated constructed wetland systems employing alum sludge and oyster shells as filter media for P removal. **Ecological Engineering**, v. 35, n. 8, p. 1275-1282, 2009.

PARK, W. H.; POLPRASERT, C. Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal. **Ecological Engineering**, v. 34, n. 1, p. 50-56, 2007.

RICE, Eugene W. *et al.* (Ed.). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American public health association, 2012.

RUTTENBERG, K. C. The global phosphorus cycle. **Treatise on geochemistry**, v. 8, p. 682, 2003.

SALAS, Henry J.; MARTINO, Paloma. A simplified phosphorus trophic state model for warm-water tropical lakes. **Water research**, v. 25, n. 3, p. 341-350, 1991.

SALIM, Nur Atikah Abdul *et al.* A Two-Stage Batch System for Phosphate Removal from Wastewater by Iron-Coated Waste Mussel Shell to Assess the Optimum Adsorbent Dosage. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 44, n. 1, p. 10-20, 2022a.

SALIM, Nur Atikah Abdul *et al.* Mass Transfer Kinetics and Mechanisms of Phosphate Adsorbed on Waste Mussel Shell. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 6, p. 223, 2022b.

SALIM, Nur Atikah Abdul *et al.* Phosphate removal from wastewater in batch system using waste mussel shell. **Biointerface Res. Appl. Chem**, v. 11, n. 4, p. 11473-11486, 2020.

SALIM, Nur Atikah Abdul *et al.* Phosphate removal from wastewater in batch system using waste mussel shell. **Biointerface Res. Appl. Chem**, v. 11, n. 4, p. 11473-11486, 2021.

SILVANO, R. A. M. Ecologia de três comunidades de pescadores do rio Piracicaba (SP). **Tersis. Universidade Estadual de Campinas. Brasil**, 1997.

SMITH, Val H.; SCHINDLER, David W. Eutrophication science: where do we go from here?. **Trends in ecology & evolution**, v. 24, n. 4, p. 201-207, 2009.

Souza, A. B. B. Da Silva, N. M. De Aquino, D. F. S. & Filho, H. N. de S. (2015). Viabilidade econômica e ambiental do uso de conchas de ostras e mariscos: Estudo de caso na comunidade de Nossa Senhora do Livramento-PB. Anais do XXXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Fortaleza, CE, Brasil.

"Termos de Meio Ambiente". Washington, DC: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). Fevereiro de 1993. pág. 10. EPA 175-B-93-001.

TOWNSEND, Colin R.; BEGON, Michael; HARPER, John L. Fundamentos em ecologia. Artmed Editora, 2009.

TUNDISI, José Galizia; TUNDISI, Takako Matsumura. **Limnology**. CRC Press, 2012.

VIEIRA, B. Adsorção de fósforo em substrato natural visando o desenvolvimento de tecnologia verde para o tratamento terciário de efluentes. Dissertação do curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC. 2016.

VIEIRA, Bruna; COELHO, Lúcia Helena Gomes; DE JESUS, Tatiane Araújo. Phosphate sorption in shellfish shell (*Venerupis pulestra*) Substrates: Development of green and low-cost technology for tertiary treatment of effluents. **Journal of Environmental Engineering**, v. 145, n. 2, p. 04018137, 2019.

VON SPERLING, M. 2005. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo horizonte, MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 3ª Edição, 2005.

WANG, Zhen *et al.* Screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetlands treating swine wastewater. **Ecological Engineering**, v. 54, p. 57-65, 2013b.

WANG, Zhen *et al.* Study of oyster shell as a potential substrate for constructed wetlands. **Water science and technology**, v. 67, n. 10, p. 2265-2272, 2013a.

WESTHEIMER, Frank H. Why nature chose phosphates. **Science**, v. 235, n. 4793, p. 1173-1178, 1987.

YAO, Zhitong *et al.* Bivalve shell: not an abundant useless waste but a functional and versatile biomaterial. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 22, p. 2502-2530, 2014.

YDI, Simone Jaconetti. **Um estudo dos níveis de espécies solúveis de fósforo em córregos urbanos, em função das características de ocupação das áreas drenadas.** 2000. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

YU, Yan; WU, Renping; CLARK, Malcolm. Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 350, n. 2, p. 538-543, 2010.

ZAPATER-PEREYRA, M. *et al.* Use of marine and engineered materials for the removal of phosphorus from secondary effluent. **Ecological engineering**, v. 73, p. 635-642, 2014.