



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Magali Teresinha Ritter

**ESTUDO DO LODO DE ETA CONTENDO ALUMÍNIO PARA A ADSORÇÃO DE FÓSFORO DE
ESGOTOS SANITÁRIOS PREVIAMENTE TRATADOS EM *WETLANDS* CONSTRUÍDOS**

Florianópolis

2020

Magali Teresinha Ritter

**ESTUDO DO LODO DE ETA CONTENDO ALUMÍNIO PARA A ADSORÇÃO DE FÓSFORO DE
ESGOTOS SANITÁRIOS PREVIAMENTE TRATADOS EM *WETLANDS* CONSTRUÍDOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação
em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Ambiental

Orientador: Prof^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ritter, Magali Teresinha

Estudo do lodo de ETA contendo alumínio na adsorção de
fósforo de esgotos sanitários previamente tratados em
wetlands construídos / Magali Teresinha Ritter ;
orientador, Maria Eliza Nagel Hassemer, 2020.
80 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Remoção de Fósforo. Adsorção.
Lodo de ETA. Wetlands Construídos. . I. Nagel Hassemer,
Maria Eliza. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III.
Titulo.

Magali Teresinha Ritter

**ESTUDO DO LODO DE ETA CONTENDO ALUMÍNIO PARA A ADSORÇÃO DE FÓSFORO DE
ESGOTOS SANITÁRIOS PREVIAMENTE TRATADOS EM *WETLANDS* CONSTRUÍDOS**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Pablo Heleno Sezerino, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Viviane Aparecida Spinelli Schein, Dra.
Universidade do Estado de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof^a. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado à minha família, em especial à minha avó Tereza (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À minha família, minha amada mãe, Márcia, e meu pai, Milton, por todo o amor e carinho com que me criaram e aos meus irmãos, Monalisa e Matheus, pela experiência da partilha, da paciência e da amizade. Vocês são a base de tudo.

Ao meu marido, Allan, por sempre acreditar no meu potencial e por ser meu maior incentivador desde o momento em que nos conhecemos, me apoiando e ajudando a crescer, a você o meu amor e gratidão.

À minha orientadora, Prof^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer, pela sua confiança, orientação e disposição em ajudar em todos os momentos. A você a minha eterna admiração e imenso carinho.

Aos professores que compuseram a comissão examinadora da dissertação e da qualificação: Dra. Maria Elisa Magri, Dr. Pablo Heleno Sezerino e Dra. Viviane Aparecida Spinelli Schein, muito obrigada por todas as contribuições a respeito do trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Reuso de Águas – LaRA, ao Prof. Flávio Rubens Lapolli, à Prof^ª. Maria Ángeles Lobo Recio, e também às colegas, Fabíola Tomassoni, Beatriz Lima, Hioná Follmann, Juliana Schalleberger, Ana Sílvia Vielmo, Dayane Gonzaga Domingos, Ana Karla Pontes e a todos os demais, por toda a disposição em ajudar sempre que precisei, muito obrigada.

Aos integrantes do Grupo de Estudos em Saneamento Descentralizado – GESAD, em especial ao Prof. Pablo Heleno Sezerino, Catiane Pelissari e Amanda Kempt Schroeder pela imensa ajuda disponibilizando reagentes, efluente e também materiais de leitura muito importantes.

A Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN, em especial ao Engenheiro Felipe Trennepohl, pela inestimável contribuição, fornecendo o lodo utilizado em todos os experimentos.

À Bruna Arenhart e Julia Lima pela inestimável ajuda na preparação do lodo, muito obrigada.

À Luciana Prazeres, pelos conselhos valiosos e por compartilhar um pouco de sua experiência sobre a adsorção.

A todos os amigos que me acompanharam nesses últimos anos, compartilhando os momentos bons e também os difíceis da vida.

E, por fim, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina por toda estrutura física e intelectual disponibilizada, em especial à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina – FAPESC, pela bolsa concedida.

RESUMO

O fósforo é um nutriente essencial para os organismos nos ecossistemas e também em diversas indústrias, compondo fertilizantes e produtos de limpeza. No entanto, é considerado como um dos principais elementos causadores da eutrofização nos corpos d'água, o que torna necessária a sua remoção dos efluentes. Os *wetlands* construídos têm sido reportados como uma tecnologia ambiental e economicamente viável de tratamento de efluentes, sendo extensivamente empregados no tratamento descentralizado, especialmente de esgotos sanitários. Porém, para assegurar a eficiente remoção de fosfatos nesses sistemas é necessário que se utilizem mecanismos que proporcionem uma remoção adicional desse nutriente, um polimento final. O lodo de Estações de Tratamento de Água (ETA) contendo alumínio, por sua vez, consiste em um subproduto amplamente gerado, resultante do processo de purificação de águas superficiais para fins potáveis. Trata-se de um material altamente reativo e com capacidade para remover o fósforo dos efluentes através da adsorção e, sendo considerado um resíduo, apresenta baixo custo e grande disponibilidade. O presente estudo teve o objetivo de avaliar a aplicação de duas diferentes granulometrias de lodo de ETA rico em alumínio, como material adsorvente na remoção de fosfatos de esgotos sanitários previamente tratados em *wetlands* construídos. Para isso, foram realizados ensaios cinéticos e isotérmicos em batelada e também em colunas de leito fixo. Ensaios preliminares permitiram determinar que entre dois tipos de lodo, um à base de policloreto de alumínio (PAC) e outro à base de sulfato de alumínio, o primeiro apresentou uma eficiência de remoção ligeiramente superior. Assim como a análise de dois pH (4,0 e 7,5) demonstrou uma independência da capacidade de remoção com esse parâmetro. Os ensaios cinéticos, realizados com o lodo fino (partículas de diâmetro inferior a 0,1 mm) e lodo grosso (partículas de diâmetro entre 0,1 e 0,6 mm), ambos com dosagem de adsorvente de 20 g.L⁻¹, e concentração de adsorvato de 12,5 mg.PO₄³⁻.L⁻¹, resultaram em uma remoção superior para o lodo de menor granulometria, atingindo 90% de eficiência (C_e = 1,2 mg.PO₄³⁻.L⁻¹). Através dos ensaios isotérmicos, conduzidos com diferentes massas de adsorvente (0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 g) e também com concentração de adsorvato de 12,5 mg.PO₄³⁻.L⁻¹, foram determinadas as capacidades máximas de adsorção de 1,36 e 1,33 mg.PO₄³⁻.g⁻¹ para o lodo fino e lodo grosso, respectivamente. A análise das isotermas demonstrou que o modelo de Langmuir é mais adequado para descrever o comportamento de ambas as granulometrias de lodo. Já com relação aos modelos cinéticos, o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem. As colunas de leito fixo apresentaram elevadas capacidades de adsorção para os dois diferentes fluxos aos quais foram submetidas, 5,0 e 2,0 mL.min⁻¹, alcançando entre 0,76-3,65 mg.PO₄³⁻.g⁻¹ para o lodo grosso e 8,73-12,49 mg.PO₄³⁻.g⁻¹ para o lodo mais fino, respectivamente. Os resultados desse estudo evidenciaram que as partículas de menor granulometria resultaram em um melhor processo de adsorção, levando a uma remoção mais rápida do fósforo dissolvido, e também a uma menor concentração de equilíbrio. Desse modo, o uso do lodo não apenas provê uma solução tecnológica de baixo custo para o polimento de efluentes, mas também uma opção de gestão efetiva desse resíduo nas estações de tratamento de água.

Palavras-chave: Remoção de Fósforo. Adsorção. Lodo de ETA. Alumínio. *Wetlands* Construídos. Tratamento de Efluentes.

ABSTRACT

Phosphorus is an essential nutrient for organisms in the ecosystems and also for many industries, composing fertilizers and cleaning products. However, it is considered as one of the main causes to eutrophication in water bodies, which makes necessary the phosphorus removal from wastewater. The constructed wetlands have been reported as an environmentally and economically friendly technology for the wastewater treatment, being extensively employed in decentralized treatment, especially of sanitary sewage. However, to ensure the efficient removal of phosphates in these systems it is necessary to use mechanisms that provide an additional removal of this nutrient, a final polishing. The alum sludge produced in the water treatment plants is a worldwide generated by-product, resulting from the surface water purification process for drinking purposes. It is a highly reactive material with the capacity to remove phosphorus from wastewater through adsorption and, being considered a waste, it has low cost and great availability. The present study aimed to evaluate the application of two different granulometries of alum sludge, as an adsorbent material in the phosphorus removal from sanitary sewers previously treated in constructed wetlands. For this, kinetic and isothermal batch experiments and fixed bed columns were conducted. Preliminary tests allowed to determine that between two types of sludge, one based on aluminum polychloride (PAC) and the other based on aluminum sulfate, the first showed a slightly higher removal efficiency. As well as the analysis of two pH (4.0 and 7.5) demonstrated an independence of the removal capacity with this parameter. The kinetic experiments, performed with fine sludge ($d_p < 0.1$ mm) and coarse sludge ($0.1 < d_p < 0.6$ mm), both with an adsorbent dosage of 20 g.L^{-1} , and an adsorbate concentration of $12.5 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$, resulted in a superior removal for the sludge of smaller particle size, reaching 90% efficiency ($C_e = 1.2 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$). Through isothermal experiments, conducted with different masses of adsorbent (0.5; 0.75; 1.0; 1.5; 2.0 and 3.0 g) and also with an adsorbate concentration of $12.5 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$, the maximum adsorption capacities of 1.36 and $1.33 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{g}^{-1}$ were determined for fine and coarse sludge, respectively. The analysis of the isotherms demonstrated that the Langmuir model fits better to both sludge granulometries. In relation to the kinetic models, what presented the best fit to the experimental data was the pseudo-second order model. The fixed bed columns showed high adsorption capacities, for the two different flows to which they were subjected, 5.0 and 2.0 mL.min^{-1} , reaching between 0.76 - $3.65 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{g}^{-1}$ for coarse sludge and 8.73 - $12.49 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{g}^{-1}$ for finer sludge, respectively. The results of this study show that the particles of smaller particle size resulted in a better adsorption process, leading to a faster removal of suspended phosphorus, and also to a lower equilibrium concentration. Thus, the use of sludge not only provides a low-cost technological solution for the wastewater treatment, but also an option for the effective management of this waste in the water treatment plants.

Keywords: Phosphorus Removal. Adsorption. Alum Sludge. Constructed Wetlands. Wastewater Treatment.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Modelo metabólico da remoção biológica de fósforo..... | 23 |
| Figura 2 – Apresentação esquemática de um WCVD. | 25 |
| Figura 3 – Etapas do processo de adsorção..... | 28 |
| Figura 4 – Esquema de uma coluna de adsorção de leito fixo. | 31 |
| Figura 5 – Ilustração do ponto de ruptura e de saturação do adsorvente na coluna de leito fixo. | 32 |
| Figura 6 – Diagrama simplificado do processo de coagulação empregado durante o tratamento para potabilização da água. | 35 |
| Figura 7 – Fluxograma metodológico da pesquisa. | 40 |
| Figura 8 – Esquema da estação piloto de <i>wetlands</i> construídos..... | 41 |
| Figura 9 – <i>Wetland</i> construído vertical descendente pertencente ao GESAD. | 42 |
| Figura 10 – ETA São Miguel à esquerda e ETA Antônio Carlos à direita. | 43 |
| Figura 11 – Lodo úmido à esquerda e lodo seco em processo de trituração à direita. | 44 |
| Figura 12 – Amostras preparadas para leitura à esquerda e Espectrofotômetro utilizado nas análises à direita. | 47 |
| Figura 13 – Formas possíveis de isotermas de adsorção..... | 48 |
| Figura 14 – Banho Dubnoff NT232 utilizado nos experimentos de bancada. | 51 |
| Figura 15 – Modelo de curva de ruptura em ensaios de coluna de adsorção. | 51 |
| Figura 16 – Imagem do piloto de bancada em fluxo contínuo com coluna preenchida com lodo de ETA. | 52 |
| Figura 17 – Cinética de adsorção de fosfato em lodos contendo diferentes coagulantes (PAC e sulfato de alumínio) em pH 4 e 7,5..... | 54 |
| Figura 18 – Cinética de adsorção de fosfato em lodo à base de PAC, nas duas diferentes granulometrias. | 55 |
| Figura 19 – Cinéticas de difusão intrapartícula, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o lodo fino à esquerda, e para o lodo grosso à direita..... | 57 |
| Figura 20 – Comparação entre os modelos cinéticos e os dados experimentais obtidos para o lodo fino. | 58 |
| Figura 21 – Comparação entre os modelos cinéticos e os dados experimentais obtidos para o lodo grosso..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 – Isotermas de adsorção obtidas com base nos dados experimentais para ambas as granulometrias. | 60 |
| Figura 23 – Isotermas de adsorção para o lodo fino à esquerda e para o lodo grosso à direita. | 61 |
| Figura 24 – Comparação das isotermas de adsorção lineares com a isoterma experimental para o lodo fino. | 62 |
| Figura 25 – Comparação das isotermas de adsorção lineares com a isoterma experimental para o lodo grosso..... | 63 |
| Figura 26 – Curvas de ruptura do adsorvente caracterizado pelas partículas menores, o lodo fino, nas vazões de a) 2,0 mL.min ⁻¹ e b) 5,0 mL.min ⁻¹ | 64 |
| Figura 27 – Curvas de ruptura do adsorvente caracterizado pelas partículas maiores, o lodo grosso, nas vazões de a) 2,0 mL.min ⁻¹ e b) 5,0 mL.min ⁻¹ | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Estudos apresentando as capacidades máximas de adsorção de fósforo utilizando lodo de ETA como material adsorvente..... | 38 |
| Tabela 2 – Parâmetros físicos das colunas de leito fixo para as duas diferentes granulometrias do adsorvente..... | 53 |
| Tabela 3 – Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação..... | 58 |
| Tabela 4 – Parâmetros para as isotermas de Langmuir e Freundlich. | 61 |
| Tabela 5 – Tempos de Detenção Hidráulica – TDH observados nos sistemas de coluna, nas diferentes vazões para o lodo fino e para o lodo grosso. | 64 |
| Tabela 6 – Parâmetros calculados para os experimentos de adsorção em colunas de leito fixo. | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

% – Por cento

OH⁻ – Radicais Hidroxila

μm - Micrômetro

Al – Alumínio

Al₂(SO₄)₃ – Sulfato de Alumínio

Ca – Cálcio

Ca(OH)₂ – Hidróxido de Cálcio (Cal)

CASAN – Companhia Catarinense de Água e Saneamento

cm – Centímetros

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio

dp – Diâmetro da partícula

ETA – Estação de Tratamento de Água

Fe – Ferro

FeCl₃ – Cloreto Férrico

FUNASA – Fundação Nacional da Saúde

g - Grama

GESAD – Grupo de Estudos em Saneamento Descentralizado

h - Hora

H⁺ - Íon Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

Kg – Quilograma

KH₂PO₄ – Fosfato de Potássio Monobásico

L – Litro

LaRA – Laboratório de Reuso das Águas

LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente

M – Molar

m² – Metro Quadrado

m³ – Metro Cúbico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mg – Miligrama

min – Minuto
mL – Mililitro
mm - Milímetro
NaOH – Hidróxido de sódio
nm - Nanômetro
OAP – Organismos Acumuladores de Fósforo
°C – Graus Celcius
P – Fósforo
PAC – Policloreto de Alumínio
pH – Potencial Hidrogeniônico
PHA – Polialcanoatos
PO₄³⁻ - Fosfato
PPO – Pseudo-primeira Ordem
PSO – Pseudo-segunda Ordem
rpm – Rotações por minuto
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UV-VIS – Radiação Ultravioleta Visível
WC – *Wetland* Construído
WCH – *Wetland* Constuído Subsuperficial Horizontal
WCVD – *Wetland* Construído Vertical Descendente
WCV-FS – *Wetland* Construído Vertical de Fundo Saturado
WCFS – *Wetland* Construído de Fluxo Subsuperficial
 λ – Comprimento de Onda

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 17 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 3.1 | FÓSFORO E A PROBLEMÁTICA DA EUTROFIZAÇÃO | 18 |
| 3.2 | TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO | 20 |
| 3.2.1 | Precipitação Química | 21 |
| 3.2.2 | Processos Biológicos | 22 |
| 3.2.3 | <i>Wetlands</i> Construídos | 23 |
| 3.3 | ADSORÇÃO | 26 |
| 3.3.1 | Fatores que Influenciam o Processo de Adsorção | 29 |
| 3.3.2 | Avaliação da Adsorção | 30 |
| 3.3.3 | Colunas de Leito Fixo | 31 |
| 3.4 | MATERIAIS ADSORVENTES | 33 |
| 3.5 | LODO DE ETA CONTENDO ALUMÍNIO | 34 |
| 4 | METODOLOGIA | 40 |
| 4.1 | EFLUENTE UTILIZADO NO EXPERIMENTO | 40 |
| 4.2 | MATERIAL ADSORVENTE..... | 42 |
| 4.2.1 | Caracterização do Lodo | 42 |
| 4.2.2 | Preparação do Lodo | 43 |
| 4.3 | ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO..... | 44 |
| 4.4 | ESTUDOS ISOTÉRMICOS DE ADSORÇÃO | 48 |
| 4.5 | ENSAIOS EM COLUNAS DE LEITO FIXO | 51 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 54 |
| 5.1 | ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO..... | 54 |
| 5.2 | ESTUDOS ISOTÉRMICOS DE ADSORÇÃO | 60 |
| 5.3 | ENSAIOS EM COLUNAS DE LEITO FIXO | 63 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 68 |
| 7 | RECOMENDAÇÕES | 69 |
| | REFERÊNCIAS..... | 70 |
| | APÊNDICE A | 77 |

1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento de organismos nos ecossistemas e é um dos mais importantes recursos em diversas indústrias, como na manufatura de fertilizantes, detergentes e polidores (CHOI *et al.*, 2016). O uso extensivo desses produtos, no entanto, resulta em um grande aporte de fosfatos nos efluentes domésticos e industriais e, conseqüentemente, nos corpos hídricos, ocasionando a eutrofização.

A eutrofização tem sido identificada como uma das principais causas da baixa qualidade das águas superficiais. Trata-se de um fenômeno que resulta no crescimento exponencial de algas indesejáveis e na depleção do oxigênio dissolvido nas camadas inferiores de água, restringindo os seus usos para a pesca, recreação, uso industrial e abastecimento (SHARPLEY *et al.*, 1999).

Os sistemas convencionais de tratamento, normalmente, não apresentam a eficiência necessária para a remoção de fósforo dos efluentes a níveis aceitáveis pela legislação ambiental, cada vez mais restritiva em diversos países. Sendo assim, uma maneira adequada de promover a remoção desse nutriente é através de uma etapa adicional de tratamento, um polimento final.

De acordo com Choi *et al.* (2016), várias técnicas têm sido aplicadas com sucesso na remoção de fosfatos, como a precipitação química, a adsorção e os processos biológicos. Entretanto, os processos biológicos são bastante complexos em função da seleção biológica das bactérias acumuladoras de fósforo e, a precipitação química, geralmente, consome grandes quantidades de coagulantes e requer tratamento e disposição adequada do lodo.

Entre as várias tecnologias de tratamento, a adsorção é um dos métodos mais eficientes na remoção de diversos contaminantes da água e dos efluentes. Os benefícios da adsorção são a elevada eficiência, a simplicidade operacional, a disponibilidade de diferentes adsorventes e o baixo custo (PARK; JUNG, 2011).

Park e Polprasert (2008) reportam a adsorção como sendo um método efetivo para reduzir a concentração de fósforo, especialmente em sistemas locais e descentralizados de tratamento de efluentes. Sendo assim, em pequenas plantas de tratamento, como nos *wetlands* construídos, por exemplo, pode-se realizar o polimento final dos efluentes utilizando a técnica da adsorção, incorporando diferentes materiais filtrantes em seu leito, ou então, através de sistemas de filtros compostos por materiais capazes de adsorver o fósforo, acoplados ao final da linha de tratamento.

Segundo Vohla *et al.* (2011), nas últimas duas décadas, um grande número de potenciais substratos, incluindo materiais naturais (rochas, solos e sedimentos), subprodutos industriais (escórias de aço, xisto betuminoso queimado e cinzas volantes), e produtos artesanais, como agregados produzidos especialmente para essa finalidade, têm sido testados.

Dentre esses materiais, o lodo de ETA contendo alumínio têm se mostrado como um adsorvente de baixo custo, e promissor para a remoção de fósforo de efluentes.

O lodo de ETA rico em alumínio é um subproduto amplamente gerado nas plantas de tratamento de água que utilizam sais de alumínio como agentes de coagulação. Trata-se de um resíduo de elevada área superficial e alta reatividade, capaz de remover o fósforo de efluentes através da adsorção, além de ser facilmente disponível em cidades e regiões metropolitanas que utilizam águas superficiais como fontes de água potável (BABATUNDE; ZHAO, 2010).

Com base nisso, o presente estudo buscou aliar as vantagens de utilização de um material promissor e que é considerado um resíduo, transformando-o em um material útil para ser empregado na melhoria da remoção de fósforo de esgotos sanitários previamente tratados em *wetlands* construídos, utilizando a técnica da adsorção em ensaios cinéticos e isotérmicos em batelada, e também em colunas de fluxo contínuo para duas diferentes granulometrias de lodo.

Cabe ressaltar que, embora existam diversos trabalhos voltados para a remoção de fósforo de efluentes utilizando o lodo de ETA como material adsorvente, poucas pesquisas foram desenvolvidas utilizando o efluente real proveniente de um *wetland* construído, como é o caso desse estudo.

Este trabalho faz parte dos estudos realizados com adsorção pelo Laboratório de Reuso das Águas – LaRA, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFSC, realizados anteriormente por Nuñez Gómez (2014), Bernardelli (2014), Amaral (2016) e Gimenez (2018), entre outros, além dos trabalhos em andamento a nível de mestrado, doutorado e pós-doutorado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicação de duas diferentes granulometrias de lodo de ETA contendo alumínio como material adsorvente, na remoção de fósforo presente em esgotos sanitários previamente tratados em *wetlands* construídos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar, dentre dois diferentes tipos de lodo (um à base de sulfato de alumínio e outro à base de policloreto de alumínio), o que apresenta a melhor eficiência de remoção de fósforo;
- Verificar a influência do pH sobre o processo de adsorção do fósforo;
- Avaliar o comportamento cinético da adsorção do fósforo com relação aos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula;
- Estimar a capacidade máxima de adsorção do fósforo e os mecanismos que regem o processo adsorptivo, através da relação com os modelos de isothermas de adsorção de Freundlich e Langmuir;
- Estabelecer, através das curvas de ruptura, a eficiência de remoção do fósforo e a durabilidade das colunas de leito fixo, para os adsorventes escolhidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FÓSFORO E A PROBLEMÁTICA DA EUTROFIZAÇÃO

O fósforo é um nutriente essencial e, geralmente, limitante para o crescimento de organismos, na maioria dos ecossistemas. Todos os organismos vivos requerem nutrientes, em particular, o fósforo, para o seu crescimento, metabolismo e reprodução (PENA-PEREIRA *et al.*, 2011).

O fósforo é o 11º elemento mais abundante da crosta rochosa terrestre, predominantemente encontrado na forma de fosfatos (PO_4^{3-}) e extensivamente utilizado em muitas aplicações, sendo os fertilizantes e detergentes as mais importantes (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

O fósforo ocorre em águas naturais e em efluentes quase que unicamente na forma de fosfatos. Estes são classificados em ortofosfatos, fosfatos condensados (pirofosfatos, metafosfatos e outros polifosfatos), e fosfatos ligados organicamente. Eles ocorrem em solução, em partículas ou detritos, ou nos corpos de organismos aquáticos (APHA, 2005).

De acordo com a APHA (2005), essas formas de fosfato surgem de uma variedade de fontes, sendo os ortofosfatos ou certos fosfatos condensados adicionados a algumas fontes de água, especialmente durante os processos de limpeza, porque esses materiais figuram entre os principais constituintes de muitas preparações comerciais de limpeza, bem como aplicados aos cultivos de terra na agricultura ou residenciais como fertilizantes, podendo ser carreados para as águas superficiais com o escoamento das águas da chuva e em menor extensão com o derretimento da neve.

Os ortofosfatos são diretamente disponíveis para o metabolismo biológico sem necessidade de conversões a formas mais simples. As principais fontes de ortofosfatos na água são o solo, detergentes, fertilizantes, despejos industriais e esgotos domésticos (degradação da matéria orgânica). A forma em que os ortofosfatos se apresentam na água depende do pH. Tais incluem PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 . Em esgotos domésticos típicos a forma predominante é o HPO_4^{2-} (VON SPERLING, 1996).

De acordo com Von Sperling (1996), os polifosfatos são moléculas mais complexas com dois ou mais átomos de fósforo, podendo ser transformados em ortofosfatos pelo mecanismo da hidrólise, reação usualmente lenta. Já o fósforo orgânico é normalmente o de menor importância nos esgotos domésticos típicos, mas pode ser importante em águas

residuais industriais e lodos oriundos do tratamento de esgotos, sendo que no tratamento de esgotos e nos corpos d'água receptores, o fósforo orgânico é convertido a ortofosfato.

O extensivo uso industrial de fosfatos inevitavelmente resulta em grandes quantidades de resíduos contendo os mesmos, que são usualmente descarregados nos sistemas de tratamento de efluentes municipais e industriais (BISWAS *et al.*, 2008).

A elevada entrada de fósforo nos corpos d'água observada nas últimas décadas resulta de duas fontes principais: o crescimento da população humana e suas atividades inerentes (fontes pontuais de fósforo) e o excessivo uso de fertilizantes contendo fósforo para aumentar a produção agrícola (fontes não pontuais de fósforo) (OLIVEIRA; MACHADO; NOGUEIRA, 2012). Enquanto o fósforo pode ser regulado pela fertilização equilibrada na agricultura, os efluentes necessitam de um tratamento apropriado para a remoção de fósforo a níveis que sejam aceitáveis pelos sistemas naturais (VOHLA *et al.*, 2011).

De acordo com Nowack e Stone (2006), o fosfato descarregado nas águas superficiais pode perturbar o equilíbrio dos organismos presentes e afetar a qualidade da água, principalmente, através da depleção dos níveis de oxigênio dissolvido com o crescimento exponencial das algas. A depleção dos níveis de oxigênio em corpos de água confinados, baías, lagos e lagoas causa o fenômeno da eutrofização, que, por sua vez, tem um efeito prejudicial em peixes e outras espécies aquáticas, resultando em uma redução da biodiversidade e sendo desfavorável à saúde ambiental e humana.

A eutrofização devido à descarga de nutrientes como fósforo e nitrogênio é a principal causa da degradação das fontes de água em muitos ecossistemas de água doce ao redor do mundo. Em países com escassez de fontes de água doce, há uma demanda crescente para o tratamento das águas de rios e lagos caracterizadas por uma baixa a média concentração de contaminantes, de modo a produzir uma água de melhor qualidade (VINCENT *et al.*, 2017).

A remoção de fósforo em sistemas de tratamento de efluentes convencionais de pequena escala é um problema crítico que ainda não foi completamente solucionado. Além disso, a eutrofização contínua, especialmente nos ecossistemas de água doce, tem levado a uma crescente pressão regulatória governamental para a diminuição das concentrações de fósforo através de uma melhor remoção desse nutriente dos efluentes (KADLEC; WALLACE, 2008).

Segundo Nyenje *et al.* (2010), um estudo em escala global realizado pela The Water Wheel reportou que 54% dos lagos e reservatórios asiáticos estão prejudicados pela

eutrofização, 53% na Europa, 48% na América do Norte, 41% na América do Sul e 28% na África.

Segundo Brix *et al.* (2001), na Europa, o tratamento de efluentes suplementar para casas e pequenas comunidades rurais especificamente desenhado para a remoção de fósforo está se tornando importante para a melhoria da qualidade ambiental de rios e lagos.

Apesar do extensivo uso do fósforo em várias áreas e de toda a problemática que seu aporte excessivo em cursos d'água provoca, o fósforo é um recurso finito, não renovável e não intercambiável, cujas fontes poderão ser exauridas em um futuro próximo (CHOI *et al.*, 2016). Assim sendo, a recuperação e remoção desse elemento dos esgotos devem ser consideradas, podendo atuar como uma fonte alternativa desse nutriente.

Os efluentes municipais contém, normalmente entre 4 e 16 mgP.L⁻¹, segundo Metcalf & Eddy (2005). Dessa forma, é de fundamental importância a aplicação de métodos de tratamento apropriados para remover o fósforo contido nesses efluentes, de modo a atender tanto aos níveis aceitáveis pelos sistemas naturais quanto à legislação ambiental vigente. O Estado de Santa Catarina, através da Lei Estadual nº 14.675 de 2009, estabelece um limite de concentração de 4,0 mg.L⁻¹ de fósforo, para lançamento em trechos de lagoas, lagunas e estuários, ou 75% de eficiência de remoção nos sistemas de tratamento, desde que não se alterem as características dos corpos de água receptores.

3.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Os sistemas convencionais de tratamento físico-químicos, geralmente, não apresentam uma boa eficiência na remoção de fósforo. Para a maioria dos efluentes, aproximadamente 10% do fósforo corresponde à porção que é insolúvel e normalmente removida pelo tratamento primário (METCALF; EDDY, 1979).

Com a finalidade de se alcançar remoções adicionais de poluentes em águas residuais, antes de sua descarga no corpo receptor ou para recirculação em sistema fechado, é comum o emprego de tratamento terciário. Nessa operação, também chamada de “polimento”, o efluente líquido tratado é submetido a processos e operações como adsorção sobre carvão ativado, remoção de nitrogênio, remoção de fósforo, remoção de substâncias inorgânicas e outros (JOST, 1990).

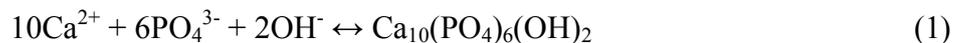
Diversas técnicas têm sido aplicadas com sucesso na remoção de fosfatos, como a precipitação química, a adsorção e os processos biológicos (CHOI *et al.*, 2016).

3.2.1 Precipitação Química

A precipitação química no tratamento de efluentes envolve a adição de químicos para alterar o estado físico dos sólidos suspensos e dissolvidos e facilitar a sua remoção pela sedimentação, sendo utilizada como um meio para melhorar a *performance* do tratamento convencional, como uma etapa básica no tratamento físico-químico de efluentes independente e para a remoção de fósforo (METCALF; EDDY, 1979).

Segundo de-Bashan e Bashan (2004), um dos principais processos comerciais empregados na remoção de fósforo, atualmente, é a precipitação química utilizando ferro, alumínio ou cálcio.

Sedlak (1991), afirma que a precipitação do fosfato é alcançada pela adição de sais de três metais que formam os ortofosfatos pouco solúveis, sendo eles o cálcio (Ca(II)), o ferro (Fe(II)) ou Fe(III) e o alumínio (Al(III)), cujas reações químicas são apresentadas pelas Equações 1, 2 e 3.



A cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto férrico (FeCl_3) são os produtos químicos mais comumente utilizados na precipitação do fósforo (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Segundo Metcalf e Eddy (1979) polímeros também têm sido utilizados eficientemente em conjunto com a cal e os sais de alumínio.

Fatores como concentração de fósforo no afluente, concentração de sólidos em suspensão e alcalinidade da água residuária, custo econômico e garantia de fornecimento do produto químico, custo de gerenciamento do lodo gerado e compatibilidade com outros processos do tratamento, afetam diretamente a escolha do produto químico para a remoção de fósforo (METCALF; EDDY, 2005).

O uso de sais de alumínio e de ferro para precipitar o fósforo demanda um rigoroso controle de pH para evitar a dissolução dos precipitados, e ainda, reações paralelas que ocorrem podem consumir parte dos químicos, levando à necessidade de introduzir

superdosagens de coagulantes para garantir o nível de remoção desejado (OLIVEIRA; MACHADO; NOGUEIRA, 2012).

Assim, a precipitação química apresenta as principais desvantagens de consumir grandes quantidades de coagulantes e requerer tratamento e disposição adequada do lodo (CHOI *et al.*, 2016).

3.2.2 Processos Biológicos

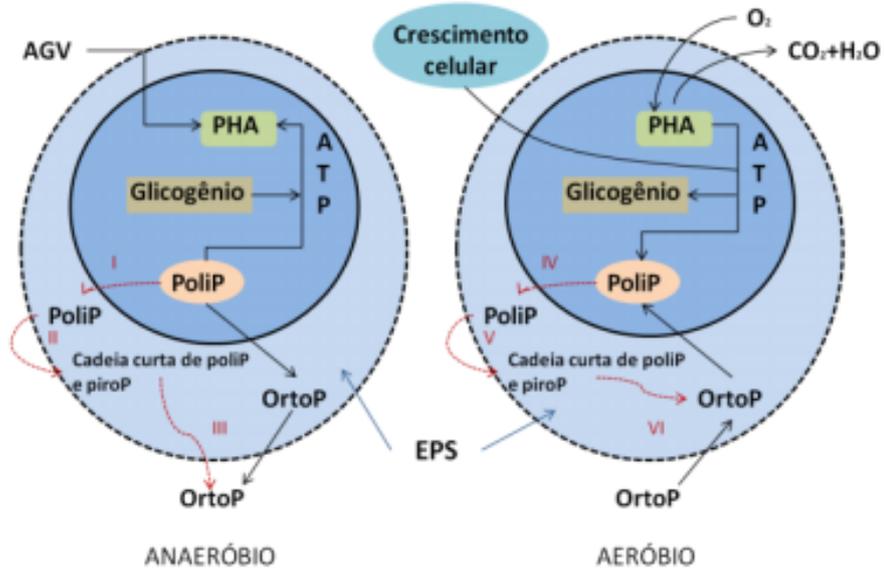
As técnicas de remoção biológica de fósforo se baseiam na capacidade, de algumas bactérias heterotróficas presentes na biomassa ativa dos lodos ativados, de acumularem, dentro da célula, fosfato solubilizado na forma de polifosfatos, se houverem condições ótimas para seu crescimento e metabolismo (WANG *et al.*, 2008).

Segundo Van Haandel e Marais (1999), a remoção do fósforo se efetiva através da descarga juntamente com o lodo em excesso. O lodo biológico contém em torno de 2,5% de fósforo. A remoção adicional é possível através da introdução de uma zona anaeróbia – ausência de oxigênio e nitrato, no reator biológico do sistema de lodos ativados. A exposição do lodo à condição anaeróbia e sequencialmente à condição aeróbia faz com que se desenvolva uma massa de lodo rica em fósforo, sendo possível a remoção do ortofosfato da fase líquida, que acaba sendo descartado com o lodo em excesso, que nesse caso, tem um teor de fósforo muito maior do que o normal (GUALBERTO, 2009).

Os OAPs – organismos acumuladores de fósforo, presentes na biomassa dos lodos ativados, apresentam a capacidade única de usar os polifosfatos acumulados intracelularmente para produzir, sob condições anaeróbicas, a energia requerida para estocar a matéria orgânica prontamente biodegradável, como os ácidos graxos voláteis (acetato e propionato) em polialcanoatos intracelulares (PHAs). Os PHAs são mais tarde utilizados sob condições anóxicas ou aeróbias para aumentar a remoção de fósforo, a síntese de glicogênio, o crescimento e a manutenção da biomassa (LOOSDRECHT *et al.*, 2016).

A Figura 1 apresenta um esquema do metabolismo desses organismos acumuladores de fósforo presentes no lodo dos sistemas de lodos ativados atuando na remoção biológica do fósforo presente nos efluentes.

Figura 1 – Modelo metabólico da remoção biológica de fósforo.



Fonte: Leal, 2017.

Segundo Loosdrecht *et al.* (2016), durante a fase anaeróbica, o fósforo na forma de ortofosfato, normalmente apresenta um aumento na sua concentração. A hidrólise anaeróbica do polifosfato, assim como a do glicogênio, realizada para prover o requerimento de energia celular das OAPs sem a necessidade de uma fonte adicional de carbono, leva à liberação de ortofosfato na massa líquida, o que reflete no aumento da concentração de polifosfatos.

Assim que atingem o estágio aeróbico, as OAPs utilizam os PHAs armazenados no estágio anterior, assim como carbono e uma fonte de energia, utilizando o oxigênio como acceptor de elétrons. A energia dessa reação é usada para absorver e estocar um montante maior de ortofosfato do que o liberado no estágio anaeróbico (LOOSDRECHT *et al.*, 2016).

Esse mecanismo biológico, entretanto, embora não necessite de produtos químicos, é bastante complexo e sensível à qualidade do efluente, além de apresentar uma menor eficiência de remoção em relação aos demais métodos de tratamento.

3.2.3 *Wetlands* Construídos

Wetlands construídos (WC) são sistemas concebidos para replicar e otimizar processos naturais de transformação da matéria orgânica e ciclagem de nutrientes que ocorrem em ambientes alagados, como pântanos e mangues. Normalmente são utilizados como sistemas de tratamento de efluentes de diversas origens, destacando-se os efluentes industriais, agrícolas, domésticos ou pluviais (SEZERINO *et al.*, 2018).

De acordo com Vincent *et al.* (2017), os *wetlands* construídos têm se tornado uma alternativa popular aos métodos convencionais de tratamento devido ao seu baixo custo operacional e de manutenção, elevada eficiência de remoção de poluentes e resultados ambientais benéficos.

Esses sistemas têm se desenvolvido rapidamente nas últimas décadas e foram estabelecidos em todo o mundo como uma alternativa para sistemas de tratamento para o saneamento de pequenas comunidades. Eles são robustos, com baixos requisitos de energia externa, e fáceis de operar e manter, o que os torna adequados para o tratamento de esgotos sanitários de forma descentralizada (VYMAZAL, 2009).

Os WC são compostos basicamente por uma ou mais camadas de material filtrante (normalmente areia, brita e/ou cascalho), por macrófitas plantadas na sua superfície, e por microrganismos que se fixam ao material filtrante formando o chamado biofilme. Para Sezerino *et al.* (2018), além desses fatores, o regime operacional e as condições climáticas são fundamentais para a consolidação do desempenho de cada sistema de *wetlands* construídos.

De acordo com Philippi e Sezerino (2004), os *wetlands* construídos são classificados em dois grandes grupos de acordo com o seu regime hidráulico: (i) sistemas de lâmina livre ou de escoamento superficial e (ii) sistemas de escoamento subsuperficial. Nos primeiros, permanece uma lâmina de água livre na superfície do sistema, já nos segundos, o dimensionamento é feito para que ocorra a infiltração do efluente no maciço filtrante.

Segunda Vohla *et al.* (2011), os *wetlands* construídos de fluxo subsuperficial são muito eficientes no tratamento de efluentes de pequenas comunidades e áreas rurais, sendo conhecidos pela sua eficiente remoção de sólidos e matéria orgânica. Kadlec e Knight (1996) reportam seu uso também na purificação de resíduos industriais (produção agropecuária, indústria de papel), águas de mineração, água de escoamento agrícola, purificação de lixiviados de aterro sanitário e mais frequentemente para efluentes domésticos.

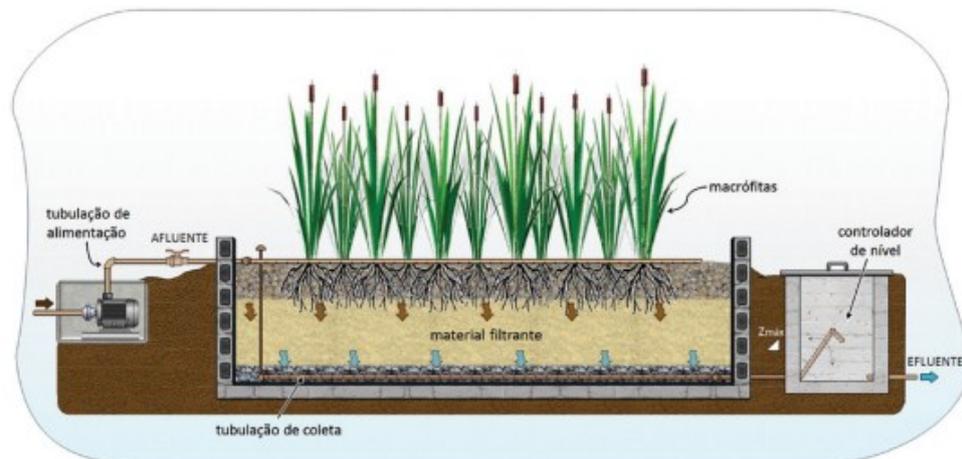
Dentre esses sistemas de escoamento subsuperficial, os *wetlands* construídos são caracterizados de acordo com o fluxo hidráulico em *Wetlands* Construídos Verticais Descendentes – WCVD, *Wetlands* Construídos Horizontais – WCH e *Wetlands* Construídos Verticais de Fundo Saturado – WCV-FS. Além disso, existem os sistemas híbridos, que resultam da associação entre os diferentes tipos, a fim de obter as vantagens que ambos os filtros oferecem (SANTOS, 2015).

Nos WCVD, o esgoto é aplicado uniformemente na superfície e percola por meio do maciço filtrante, que se encontra não saturado, ou seja, sem esgoto acumulado no interior do

módulo, sendo o esgoto coletado no fundo do reator por meio de um conjunto de tubulações (SEZERINO *et al.*, 2018). Esta pesquisa utilizou o efluente previamente tratado no WCVD, por essa razão, apenas as características deste tipo de *wetland* construído foram abordadas.

Na Figura 2 é apresentado um desenho esquemático de um WCVD.

Figura 2 – Apresentação esquemática de um WCVD.



Fonte: Sezerino *et al.*, 2018.

De acordo com Korner e Vermaat (1998), a capacidade de remoção de fósforo pelos *wetlands* pode ser substancial. Em seu estudo, realizando a avaliação da contribuição da macrófita *Lemna gibba*, em associação com os seus microrganismos para a remoção de nutrientes, observaram que esse complexo biológico formado (plantas e micróbios) foi responsável por remover até 75% dos nutrientes presentes no efluente, sendo 52% a contribuição da macrófita com o seu próprio crescimento e o restante a cargo da associação dos organismos e microrganismos.

Por outro lado, Vohla *et al.* (2011) explicam que a remoção de fósforo nos *wetlands* construídos está intimamente associada com as propriedades físico-químicas e hidrológicas do material filtrante, pois o fósforo é, principalmente, adsorvido pelo meio filtrante ou acaba precipitando sobre ele. Sendo assim, a *performance* de remoção desse nutriente nos *wetlands* geralmente não é suficiente para atender as exigências legais e ambientais para lançamento, uma vez que os materiais comumente empregados como meios filtrantes não apresentam capacidade para se ligar ao fósforo.

Uma grande variedade de diferentes tipos de materiais para a retenção de fósforo em *wetlands* construídos tem sido descritas. Tradicionalmente, solos e areias disponíveis

localmente têm sido utilizados como meios filtrantes nos *wetlands* para a retenção de fósforo, mesmo sem nenhum dado sobre a eficiência de remoção do fósforo, como por exemplo, filtros de areia e cascalho (RUSTIGUE *et al.*, 2003).

Há muitos estudos que reportam o uso de tratamentos especiais do material filtrante de modo a melhorar a capacidade de retenção do fósforo. Um modo usual de melhorar a *performance* do meio filtrante é através do aquecimento de materiais ricos em cálcio a elevadas temperaturas. Durante o aquecimento, o óxido de cálcio (CaO) é provavelmente formado, o qual apresenta uma fase de cálcio mais reativa do que a comumente existente no carbonato de cálcio (CaCO₃) (VOHLA *et al.*, 2011).

Outros estudos, entretanto, têm alcançado melhores remoções empregando meios filtrantes alternativos, com maior capacidade de ligação com o fósforo. Foi demonstrado que o lodo de ETA contendo alumínio é um material confiável e economicamente viável para a melhoria da remoção de fósforo no tratamento dos efluentes (ZHAO *et al.*, 2010).

3.3 ADSORÇÃO

Em virtude de algumas desvantagens apresentadas pelas técnicas da precipitação química e dos processos biológicos, bem como das limitações dos sistemas de *wetlands* construídos quanto ao seu desempenho na remoção de fósforo, a adsorção tornou-se um dos métodos mais populares e tem ganhado importância como um processo de separação e purificação de águas e efluentes nas últimas décadas, especialmente quando as substâncias a serem removidas apresentam resistência à degradação biológica e aos processos convencionais de tratamento físico-químicos.

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo amplamente empregados nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

Segundo Tan e Hameed (2017), a preferência pelos métodos adsorptivos em detrimento de outros métodos se dá em virtude do seu projeto e operação relativamente simples, viabilidade econômica e eficiência energética. Além disso, a importância da adsorção no tratamento de água e de efluentes está crescendo em vista da presença de contaminantes emergentes, como os fármacos e produtos de higiene pessoal nos corpos de água.

Para Choi *et al.* (2016), a adsorção é um método alternativo e promissor de remoção de fosfatos, especialmente para efluentes com baixas concentrações de fósforo, devido à menor produção de lodo, fácil operação e elevada eficiência.

A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Metcalf & Eddy (2005) a adsorção é o processo de acumulação de substâncias que estão em solução em uma interface adequada, sendo chamada de adsorvato a substância que está sendo removida da fase líquida para a interface, e de adsorvente, a fase líquida, sólida ou gasosa na qual o adsorvato se acumula.

Para Ruthven (1984), uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for essa superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção.

A adsorção pode ser classificada em dois diferentes tipos quanto à sua intensidade: adsorção física e adsorção química. A adsorção física envolve a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente através de interações relativamente fracas atribuídas às forças de Van der Waals, similares às forças de coesão molecular. Já a adsorção química, ou também chamada quimissorção, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química, logo, em uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

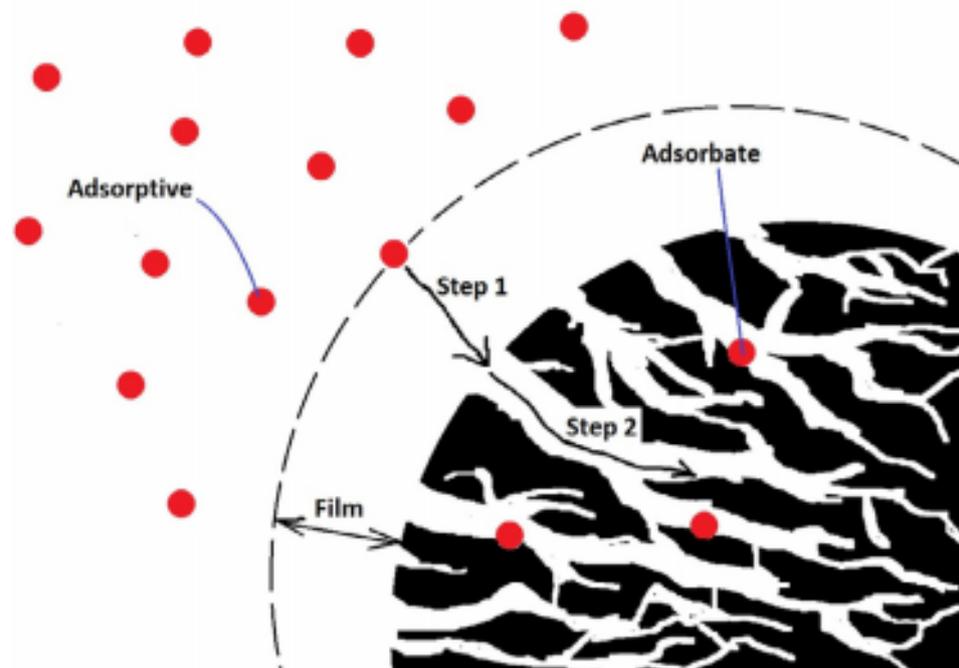
Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara, pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física. De uma maneira geral, a adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, já a adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Ainda de acordo com Nascimento *et al.* (2014), outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção inclui a transferência de massa e compreende três etapas: (i) a difusão externa, na qual ocorre o transporte do adsorvato da massa líquida para a superfície mais externa do adsorvente; (ii) a difusão nos poros, na qual há o transporte do adsorvato da superfície externa para os poros do adsorvente e (iii) a reação de adsorção propriamente dita, na qual ocorre a ligação do adsorvato à superfície interna do adsorvente (TAN; HAMEED, 2017). As etapas da adsorção são ilustradas na Figura 3.

Figura 3 – Etapas do processo de adsorção.



Fonte: Tan e Hameed, 2017.

Essa transferência pode ser realizada de duas formas: (i) através de um leito fixo; ou (ii) por meio da mistura do adsorvente com o líquido, nesse caso, sendo necessária uma etapa de separação por centrifugação ou filtração (METCALF; EDDY, 2015).

Os fenômenos da adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, e são vários os fatores que influenciam esse processo, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura, natureza do solvente e pH do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os principais fatores que influenciam o processo da adsorção são melhores detalhados no item a seguir.

3.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os principais fatores que influenciam a adsorção são a natureza do adsorvente e do adsorvato, e as condições operacionais. Para Metcalf & Eddy (2005), duas importantes características dos sólidos adsorventes são a sua extremamente elevada relação entre área superficial e volume, e a sua afinidade preferencial por certos constituintes na fase líquida.

As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. A natureza do adsorvato, por outro lado, depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. E por fim, as condições operacionais incluem, principalmente, a temperatura, pH e natureza do solvente.

Dentre esses fatores, a natureza físico-química do adsorvente é determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (Nascimento *et al.*, 2014).

Ainda segundo Nascimento *et al.* (2014), com relação às propriedades do adsorvato, o tamanho da espécie é importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade.

Com relação à temperatura, em processos de adsorção, o efeito da mesma sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Para Khattri e Singh (2009), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato.

O pH é outro fator que pode afetar a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O controle sobre as variáveis permite que sejam realizadas alterações para atingir os valores que fornecerão os melhores resultados, em termos da capacidade de adsorção do material e da eficiência de remoção do poluente (SINGH *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.3.2 Avaliação da Adsorção

A avaliação dos processos adsorptivos serve para interpretar e melhor compreender os resultados, através da análise dos dados experimentais em termos termodinâmicos e em comparação com os modelos teóricos já existentes.

Para Knaebel (2011) a capacidade de adsorção é a característica mais importante de um adsorvente, ou seja, é a quantidade de adsorvato removida por unidade de massa (ou volume) de adsorvente.

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de um adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 4 descreve a capacidade de remoção do adsorvente.

$$q = \frac{(C_e - C_0) \cdot V}{m} \quad (4)$$

Onde:

q: capacidade de adsorção (mg adsorvato/g de adsorvente);

C₀: concentração inicial de adsorvato (mg adsorvato/L de solução);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg de adsorvato/ L de solução);

V: volume da solução (L);

m: massa de adsorvente (g).

Os resultados da capacidade de adsorção são importantes para estimar os custos com a adsorção, já que fornecem o volume de solução utilizado e a quantidade de material adsorvente requerida no processo (KNAEBEL, 2011).

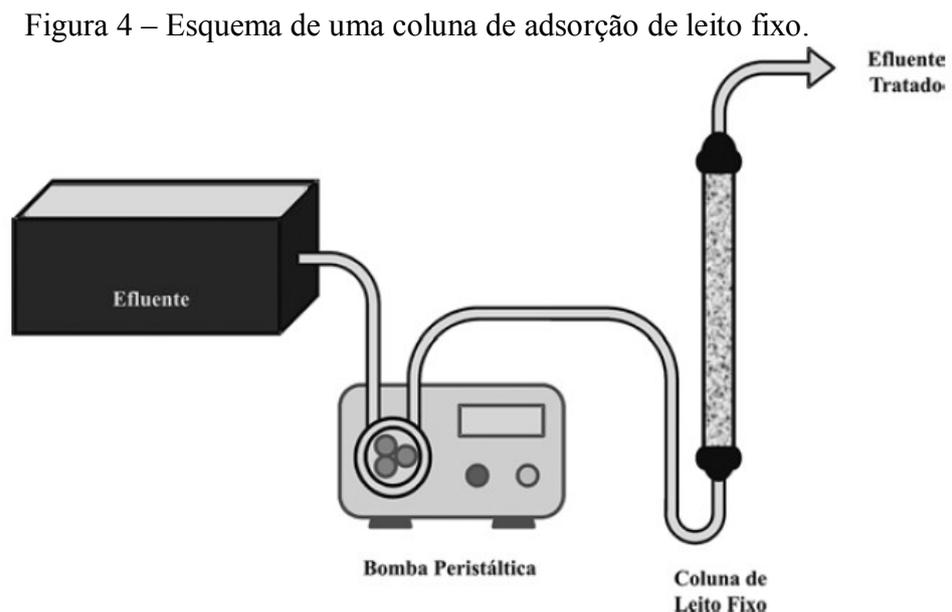
3.3.3 Colunas de Leito Fixo

O processo de batelada (estado estacionário) apresenta algumas desvantagens tecnológicas e altos custos operacionais (para o transporte contínuo das partículas sólidas), assim, o processo contínuo envolvendo ambos, fluido e adsorvente, através do sistema a uma taxa constante em qualquer ponto do sistema com o tempo, é frequentemente utilizado (a adsorção em leito fixo).

Esta técnica é frequentemente mais econômica e trata-se basicamente de passar a solução em uma coluna contendo o sólido adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De forma geral, os estudos de adsorção em leito fixo são realizados num sistema constituído pelo recipiente contendo o efluente a ser tratado, por uma bomba peristáltica para controle de vazão, e uma coluna preenchida com o material adsorvente.

Na Figura 4 é apresentado um esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Nascimento *et al.*, 2014.

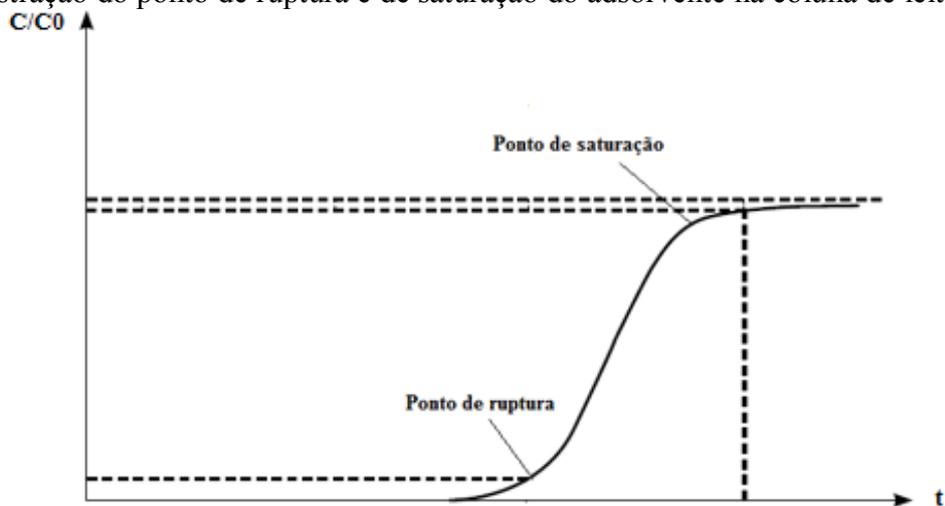
No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente mais utilizadas (AKSU; GÖNEN, 2006). Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (SOUSA *et al.*, 2007).

Nos testes em coluna também deve ser identificado o ponto de saturação ou exaustão, que é atingido quando a concentração de efluente se torna igual à concentração inicial, o que indica que o poluente não é mais adsorvido (NGUYEN, 2015).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a curva de ruptura é obtida quando uma solução, contendo inicialmente um soluto (a ser recuperado), é posta em contato (de modo contínuo) com um leito de adsorvente previamente livre de soluto. Subsequentemente, a concentração do soluto é determinada na saída do leito, em função do tempo ou volume.

O gráfico da concentração (C/C_0) *versus* tempo ou volume gera uma curva da forma mostrada na Figura 5 denominada de curva de ruptura (*breakthrough curve*).

Figura 5 – Ilustração do ponto de ruptura e de saturação do adsorvente na coluna de leito fixo.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.*, 2014.

No estudo de colunas de adsorção, alguns parâmetros operacionais, que descrevem o comportamento da curva de ruptura, podem ser obtidos a partir dos dados experimentais, e são muito importantes no desenvolvimento de colunas para o tratamento de adsorvatos de concentrações conhecidas. Além disso, os dados coletados em escala de laboratório ou testes em planta piloto servem como base para o design de colunas em grande escala de leitos fixos adsorvedores (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), dentre esses parâmetros operacionais úteis no desenvolvimento de uma coluna de leito fixo está a densidade aparente, que representa a relação entre a massa por unidade de volume do adsorvente no leito expressa pela Equação 5.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_p} \quad (5)$$

Em que:

ρ_{ap} : densidade aparente (g.cm^{-3});

m: massa de adsorvente (g);

V_p : volume de partículas (cm^3).

Outro fator é a densidade de empacotamento, que expressa a relação entre a massa de adsorvente pelo volume total interno da coluna vazia (Equação 6).

$$\rho_E = \frac{m}{V_t} \quad (6)$$

Na qual:

ρ_E : densidade de empacotamento (g.cm^{-3});

m: massa de adsorvente (g);

V_t : volume total interno da coluna vazia (cm^3).

E por fim, a porosidade do leito, que corresponde à fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente, e é representada pela Equação 7.

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_E}{\rho_{ap}} \right) \quad (7)$$

Onde:

ε : porosidade do leito.

3.4 MATERIAIS ADSORVENTES

Segundo Metcalf e Eddy (2015) o carvão ativado, o hidróxido de ferro granular e a alumina ativada são materiais adsorventes muito utilizados. Dentre eles, atualmente, o carvão ativado é o mais amplamente empregado nos processos avançados de tratamento de efluentes,

pois além de apresentar uma elevada área superficial e eficiência na remoção de uma extensa gama de substâncias, ele apresenta a vantagem de ser regenerável. Para Pajootan *et al.* (2012), no entanto, a utilização do carvão ativado apresenta um elevado custo associado, dificuldades no processo de reativação e ainda um alto custo para dispor adequadamente os resíduos.

Entretanto, nas últimas décadas inúmeros trabalhos vêm estudando novos materiais e os compostos poluentes que podem ser removidos por eles (SINGH *et al.*, 2018). Óxidos de ferro e alumínio, sílica, lama, lodo de ETA contendo alumínio e a apatita são alguns dos materiais que têm recebido crescente atenção (CHOI *et al.*, 2016).

Os atributos mais importantes de um adsorvente são: capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade, cinética e compatibilidade com o adsorvato (KNAEBEL, 2011). Além disso, no desenvolvimento de novos materiais é importante considerar: toxicidade, viabilidade econômica, disponibilidade, acesso, capacidade de regeneração e eficiência de adsorção (SINGH *et al.*, 2018).

A reciclagem e o reuso de resíduos industriais e da agricultura como adsorventes de fósforo também têm sido avaliados, por serem considerados ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis. Os materiais naturais, com baixo custo e de fácil obtenção tem os tornado atrativos como materiais adsorventes (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

De acordo com Oliveira *et al.* (2015), alguns dos resíduos que têm sido utilizados na remoção de fosfatos são as cinzas volantes, lama vermelha, lodo de ETA contendo alumínio, escória de aço, ossos bovinos, turfa, cascas de ostras e mexilhões, palha de trigo e ainda rejeitos de óxidos de ferro.

Dentre esses subprodutos, o lodo de ETA contendo alumínio tem recebido especial atenção, pois possui uma vantagem distinta de ser um subproduto facilmente encontrado em cidades e regiões metropolitanas ao redor do mundo que utilizem águas superficiais como fontes de água potável, e, além disso, a sua disponibilidade é garantida (BABATUNDE; ZHAO, 2010).

3.5 LODO DE ETA CONTENDO ALUMÍNIO

Para atender às necessidades de água de uma população em crescimento, e com o aumento nos esforços para fornecer água potável para estimados 29% da população mundial que atualmente não tem acesso (WHO, 2017), há uma crescente demanda por água limpa e segura.

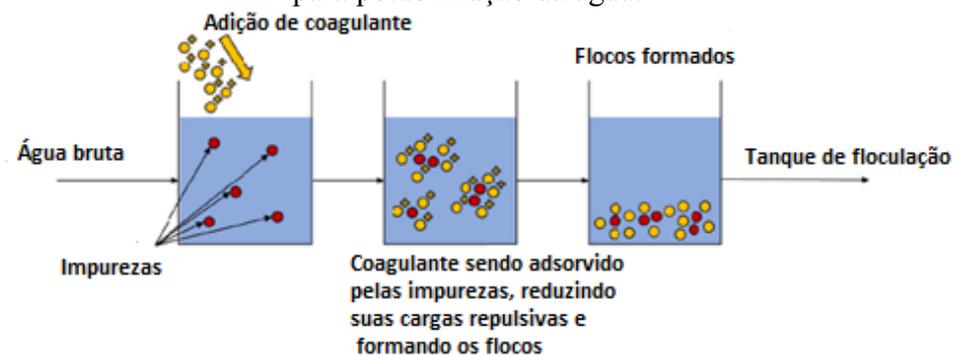
O suprimento dessa demanda requer que a água bruta seja tratada para remover quaisquer microrganismos, teores de minerais em excesso, e sedimentos suspensos (TURNER *et al.*, 2019).

Segundo Reali (1999), a indústria da água de abastecimento, quando utiliza o tratamento completo ou convencional (coagulação, floculação, decantação e filtração), transforma água inadequada para o consumo humano em um produto que esteja de acordo com o padrão de potabilidade, utilizando, para isso, processos e operações com a introdução de produtos químicos, e gerando resíduos. Estes têm origem nos decantadores, na lavagem dos filtros e na lavagem dos tanques de preparação de soluções e suspensões de produtos químicos.

Normalmente, são empregados sais de alumínio ou de ferro como agentes de coagulação. Esses produtos, quando aplicados na presença de condições alcalinas, têm os seus íons hidrolisados para formar precipitados de hidróxidos que removem as impurezas via coprecipitação, adsorção, floculação e sedimentação (DESSANAYAKE *et al.*, 2015). Esse processo envolve a formação de complexos carregados positivamente que são capazes de adsorver e flocular as impurezas orgânicas carregadas negativamente, pela supressão de suas características de repulsão iniciais (TURNER *et al.*, 2019).

A Figura 6 apresenta um esquema simplificado do processo de coagulação.

Figura 6 – Diagrama simplificado do processo de coagulação empregado durante o tratamento para potabilização da água.



Fonte: Adaptado de Turner *et al.*, 2019.

Os processos de coagulação e floculação comumente empregados para a remoção das partículas coloidais e suspensas presentes na água bruta resultam em um grande volume de resíduos, o lodo. De acordo com Dassanayake *et al.* (2015), para cada litro de água clarificada produzido, são gerados, geralmente, entre 10 e 30 mL de lodo.

Os lodos gerados nos decantadores das ETAs completas podem ter suas características bastante variadas, dependendo fundamentalmente das condições apresentadas pela água bruta, dosagens e produtos químicos utilizados, forma de limpeza dos decantadores, entre outros fatores (REALI, 1999).

O lodo é constituído pelas várias impurezas presentes na água bruta (cor, turbidez, dureza e variadas concentrações de compostos orgânicos e microrganismos), além dos produtos coagulantes e seus resíduos (ZHAO *et al.*, 2010). Turner *et al.* (2019) reportam que cada Kg de lodo de ETA apresenta em sua composição típica, aproximadamente entre 7 e 180 g de alumínio, 6 e 25% de matéria orgânica e pH variando entre 5 e 8.

De acordo com Babatunde e Zhao (2010), o lodo contendo alumínio é predominantemente composto por alumínio amorfo até $29.7 \pm 13,3\%$ do peso seco, e este geralmente possui uma maior área superficial e uma maior reatividade para a adsorção de ânions do que as correspondentes fases minerais cristalinas.

Esses resíduos gerados nas ETAs se caracterizam por possuírem grande umidade, geralmente maior que 95%, estando, de maneira geral, na forma fluida (REALI, 1999). Dessanayake *et al.* (2015), reportam que o alto conteúdo de água (2 a 4% sólidos) presente no lodo recém produzido, torna elevado o custo de seu transporte e dificultosa a sua manipulação, principalmente nas plantas de tratamento de larga escala, que podem gerar mais de 1000 toneladas por ano desse resíduo. Assim, processos de secagem ou espessamento são comumente empregados.

E mesmo após a sua desidratação, com o conteúdo de sólidos aumentando para 17 a 35% (DESSANAYAKE *et al.*, 2015), o lodo representa enormes custos em termos de transporte e disposição final adequada. A estimativa é de que a produção global de lodo exceda 10.000 toneladas ao dia (TURNER *et al.*, 2019).

No Brasil, diferentemente do lodo gerado nas Estações de Tratamento de Esgotos – ETEs, que tem a sua utilização na agricultura regulada pela Resolução CONAMA nº 375 de 2006, o lodo de ETA é enquadrado pela Lei nº 12.305 de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, como sendo um resíduo sólido. Desse modo, devem ter destinação ambientalmente adequada, priorizando a redução, reuso e reciclagem, e não a disposição final em aterros sanitários como é designado aos rejeitos.

Segundo Razali, Zhao e Bruen (2006), a procura por opções de disposição economicamente viáveis e ambientalmente adequadas têm se tornado uma prioridade devido às regulações ambientais mais rigorosas, ao declínio da aceitação pública das soluções de

aterro sanitário, aumento dos custos de disposição e diminuição da capacidade dos aterros sanitários.

O lodo de ETA apresenta muitas propriedades físicas e químicas que o conferem rotas potenciais positivas à reutilização, podendo atuar como um adsorvente de poluentes e nutrientes em solos e águas, para aplicação em solos agrícolas, uso em materiais de construção, reutilização através da recuperação elementar ou ainda como coagulante de águas residuais (TURNER *et al.*, 2019).

No entanto, a incineração e a digestão biológica do lodo não são opções viáveis devido à sua baixa combustibilidade e valor nutricional, respectivamente (TURNER *et al.*, 2019). O'Kelly (2010), reporta que análises geotécnicas também sugerem a inadequação do seu uso como agregado na engenharia sem um tratamento prévio.

A composição química, a natureza amorfa e a porosidade do lodo confere a ele uma relativamente elevada e altamente reativa área superficial quando comparado a solos típicos (BABATUNDE; ZHAO, 2010). Além disso, a forte afinidade química do alumínio pelo fósforo confere ao lodo de ETA um enorme potencial para uso como um valioso material na engenharia do tratamento de efluentes (ZHAO *et al.*, 2010).

Estudos com lodo de ETA em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) têm mostrado que esse material apresenta tamanhos variados de partículas, as quais são altamente porosas, e que juntamente com as superfícies reativas dos hidróxidos de alumínio e ferro são responsáveis pela sua elevada capacidade de adsorção (TURNER *et al.*, 2019).

Sendo assim, o lodo de ETA contendo alumínio pode ser considerado como um material adsorvente promissor no tratamento de efluentes, especialmente na remoção de fósforo. Além do mais, ele apresenta a vantagem única com relação a outros subprodutos industriais, de ser localmente, facilmente e abundantemente disponível na maioria das cidades e regiões metropolitanas do mundo todo (ZHAO *et al.*, 2010).

A remoção de fósforo de efluentes através da adsorção utilizando lodo de ETA como material adsorvente tem sido estudada nos últimos anos. A Tabela 1 apresenta um resumo com alguns desses estudos, apresentando as variáveis experimentais estudadas e os principais resultados obtidos.

Tabela 1 – Estudos apresentando as capacidades máximas de adsorção de fósforo utilizando lodo de ETA como material adsorvente.

| Adsorvato | Adsorvente | Origem material | Concentração adsorvato | Concentração adsorvente | q (mg.g ⁻¹) | Fonte |
|----------------------------------|-----------------------|---|--|--|--|--|
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | Chungju, Coréia | Solução aquosa (33 g.L ⁻¹) | 0,1-4,0 g.L ⁻¹ | 25,0 | KIM <i>et al.</i> , 2003 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | Ballymore Eustace, Dublin | Solução aquosa (1-10 g.L ⁻¹) | 0,5-5,0 g.L ⁻¹ | 0,7-3,5 ^(pH9-4,3) | YANG <i>et al.</i> , 2006 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | Halifax, Canadá | Efluente municipal (1,3-6,6 mg.L ⁻¹) | 0-16 g.L ⁻¹ | 3,21 | MORTULA;GAGNON, 2007 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | Halifax, Canadá | Solução aquosa (2,5 mg.L ⁻¹) | 0-16 g.L ⁻¹ | 0,67 | MORTULA;GIBBONS;GAGNON, 2007 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | Phathum Thani, Bangkok, Tailândia | Solução aquosa (1,0-320 mg.L ⁻¹) | 10 g.L ⁻¹ | 12,0 | PARK;POLPRASERT, 2008 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al e Fe) | Diversas plantas de tratamento EUA e Canadá | Solução aquosa (2 mg.L ⁻¹) Efluente municipal (4,2 mg.L ⁻¹) | 0,005-0,2 g.L ⁻¹ 0,025-2,0 g.L ⁻¹ | 1,03-1,11 ^(Al) e 2,96 ^(Fe) 0,89-1,59 ^(Al) e 2,25 ^(Fe) | GIBBONS <i>et al.</i> , 2009 GIBBONS;GAGNON, 2010 GIBBONS;GAGNON, 2011 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | Co. Kildare, Irlanda | Solução aquosa (0-360 mg.L ⁻¹) | 10 g.L ⁻¹ | 10,2-31,9 ^(pH9-4) | BABATUNDE; ZHAO, 2010 |
| P | Lodo de ETA (Fe) | Ballymore Eustace e Leixlip, Dublin | Solução aquosa (100 mg.L ⁻¹) | 0,1-0,5 g.L ⁻¹ | 20,1-22,4 ¹ | ZHAO;YANG, 2010 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | - | Solução aquosa (5 mg.L ⁻¹) | 10-50 g.L ⁻¹ | 3,67 | MOHAMMED;RASHID, 2012 |
| Ortofosfato e Fósforo Condensado | Lodo de ETA (Al) | Simly e Rawal, Islamabad, Paquistão | Efluente sintético | 30 g.L ⁻¹ | 1,58-4,86 4,21-4,71 | MAQBOOL;KHAN;ASGHAR, 2015 |
| PO ₄ ⁻³ | Lodo de ETA (Al) | Perk, Austrália | Solução aquosa (0-600 mg.L ⁻¹) Efluente municipal (0-600 mg.L ⁻¹) | 5 g.L ⁻¹ 5 g.L ⁻¹ | 32,26-41,67 40,00-47,62 | KRISHNA;ARYAL;JANSEN, 2016 |

Fonte: Elaborado pela autora.

¹ Para dois diferentes tipos de lodo.

Embora a utilização do lodo de ETA como adsorvente seja considerada promissora, ainda existe uma preocupação sobre o que deve ser feito com esse resíduo após a saturação da sua capacidade em adsorver o fósforo. Caso o processo de regeneração não seja possível ou economicamente viável, uma alternativa é a aplicação desse material no melhoramento de solos com baixos níveis de nutrientes.

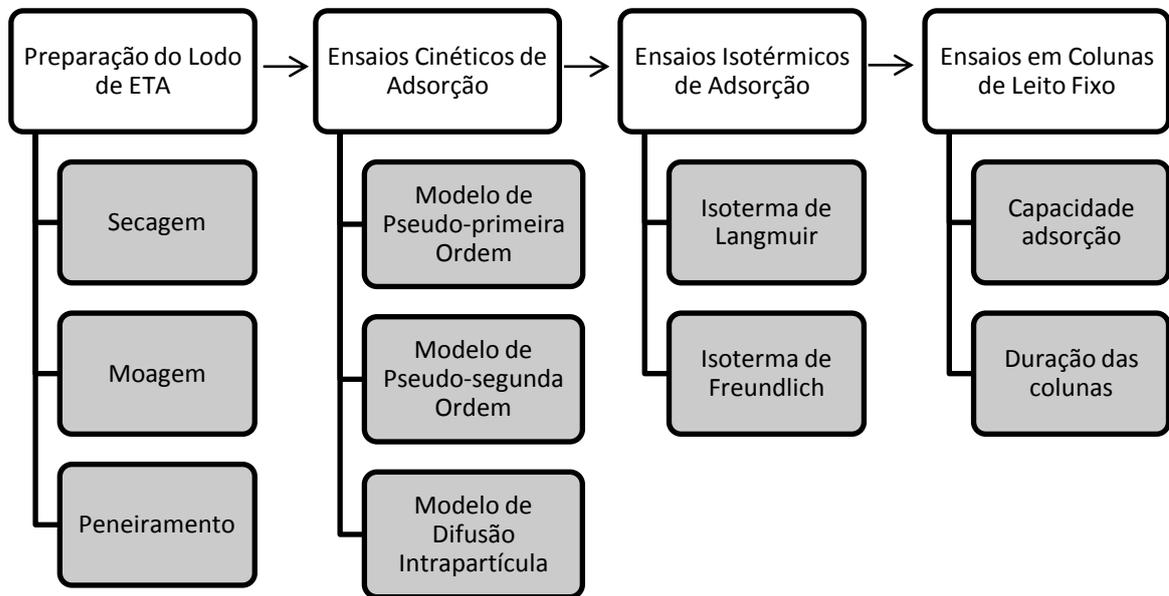
Contudo, seu uso na agricultura ainda não é bem aceito devido a fatores, como a elevada concentração de sais e a toxicidade do alumínio e de outros metais pesados não serem amplamente estudados (BABATUNDE e ZHAO, 2007). Além disso, como já citado anteriormente, não existe uma regulamentação para o uso desse material no Brasil.

Porém, diversos estudos, dentre eles um estudo de lixiviação realizado por Babatunde e Zhao (2010) por um período de 42 semanas, demonstram que essa preocupação não deve restringir o seu uso, embora seja recomendável o monitoramento periódico, e que a aplicação na agricultura constitui uma alternativa interessante para a disposição final desse resíduo.

4 METODOLOGIA

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Reuso das Águas (LaRA) associado ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os experimentos foram realizados de modo sequencial, sendo os resultados obtidos em cada etapa utilizados como base para a etapa seguinte, conforme o fluxograma apresentado pela Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma metodológico da pesquisa.



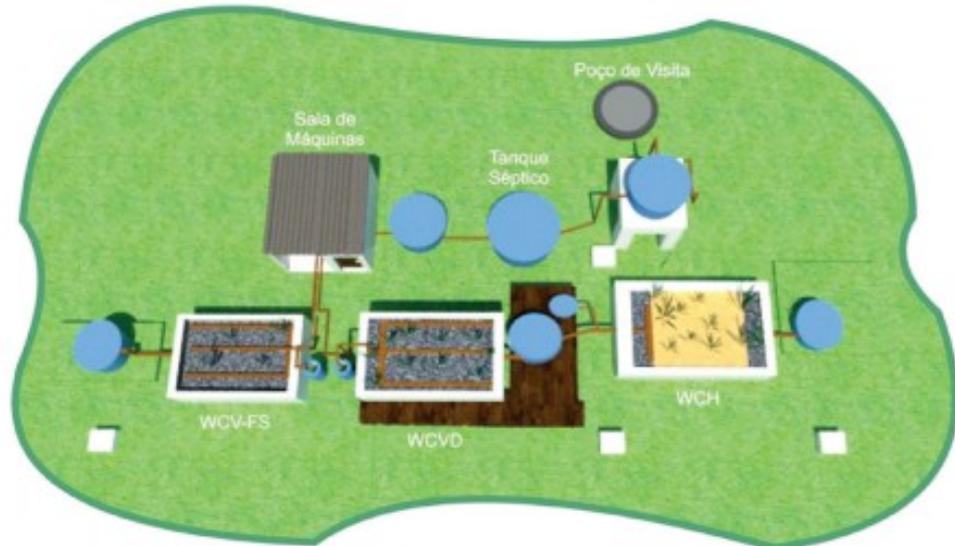
Fonte: Elaborado pela autora.

4.1 EFLUENTE UTILIZADO NO EXPERIMENTO

Para os ensaios cinéticos e de isotermas em batelada, foi utilizada uma solução padrão de fosfato. A solução padrão foi produzida com base no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), dissolvendo-se 0,439 g de fosfato de potássio monobásico - KH_2PO_4 anidro em água destilada e avolumando-se até 1000 mL em balão volumétrico, para obtenção de uma concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{PO}_4^{3-}$ para cada L. Assim, através de diluições sucessivas, foram produzidas as soluções de trabalho nas concentrações desejadas.

Para os ensaios em colunas de fluxo contínuo foi utilizado o esgoto sanitário previamente tratado na estação piloto de tratamento de esgotos de *wetlands* construídos (Figura 8), projetada e implantada pelo GESAD, em um projeto financiado pela Fundação Nacional de Saúde – FUNASA, construída em escala real na Universidade Federal de Santa Catarina.

Figura 8 – Esquema da estação piloto de *wetlands* construídos.



Fonte: Sezerino *et al.*, 2018.

Onde: WCV-FS: *wetland* construído vertical de fundo saturado;
WCVD: *wetland* construído vertical descendente;
WCH: *wetland* construído subsuperficial horizontal.

De acordo com Sezerino *et al.* (2018), a estação piloto foi projetada para receber uma vazão diária de esgoto produzida por uma residência unifamiliar composta por 5 pessoas (150 L.d⁻¹), totalizando 600 L.d⁻¹.

Celis (2015) reporta que a estação piloto possui uma área de aproximadamente 130 m², sendo composta por um tanque elevado, um tanque séptico de 3 m³, um tanque equalizador de 1 m³, uma estação de bombeamento e dois arranjos tecnológicos, o WCV-FS e o sistema híbrido, composto pelo WCVD seguido pelo WCH.

Para o presente estudo foi utilizado o esgoto sanitário tratado no WCVD do sistema híbrido de *wetlands* construídos, o qual, segundo Sezerino *et al.* (2018) apresenta uma concentração média de fosfato efluente de aproximadamente 9,0 mg PO₄³⁻.L⁻¹. O WCVD é apresentado na Figura 9.

Figura 9 – *Wetland* construído vertical descendente pertencente ao GESAD.



Fonte: Acervo autora (Outubro de 2019).

4.2 MATERIAL ADSORVENTE

4.2.1 Caracterização do Lodo

Nos ensaios em batelada da etapa inicial desse estudo, foram utilizados dois diferentes tipos de lodo de ETA, de modo a verificar a influência do agente coagulante no processo de adsorção do fósforo.

Os dois diferentes lodos, um contendo o Policloreto de Alumínio – PAC e o outro contendo sulfato de alumínio, foram fornecidos pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento – CASAN e provenientes de duas diferentes unidades de tratamento de água. O lodo à base de sulfato de alumínio foi originário da ETA São Miguel (-27°44'66"S, -48°63'53"W), localizada no município de Biguaçu, a qual opera a uma vazão de 23 L.s⁻¹, produzindo aproximadamente 1990 m³.d⁻¹ de água potável.

Já o lodo à base de PAC (Policloreto de Alumínio) foi disponibilizado pela ETA Antônio Carlos (-27°51'88"S, -48°77'07"W), localizada no município de mesmo nome, a qual opera a uma vazão de aproximadamente 21 L.s⁻¹, gerando 1850 m³ de água potável ao dia. A

dosagem de coagulante utilizada em ambas as plantas de tratamento é variável de acordo com a qualidade da água bruta captada.

As duas plantas de tratamento utilizam o processo convencional de tratamento de água, que envolve a coagulação, floculação, decantação e filtração em filtros de areia, seguida por desinfecção, fluoretação e correção do pH.

Na Figura 10 são apresentadas imagens das ETAs São Miguel e Antônio Carlos, as quais disponibilizaram o lodo para esse estudo.

Figura 10 – ETA São Miguel à esquerda e ETA Antônio Carlos à direita.



Fonte: Acervo Casan.

O lodo foi coletado diretamente dos leitos de secagem em ambas as estações, já desidratado e com teor de sólidos de 15,2%, determinado experimentalmente, sendo armazenado em recipiente de polietileno de alta densidade, devidamente identificado e fechado com tampa rosqueável, até a sua preparação.

4.2.2 Preparação do Lodo

O lodo utilizado nos experimentos foi preparado conforme metodologia proposta por Mohammed e Rashid (2012). Inicialmente, o lodo foi seco em estufa a aproximadamente 100 °C durante 24 horas, e então resfriado até a temperatura ambiente com a utilização de dessecadores. Na sequência, com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de ágata, o lodo foi moído e peneirado em peneiras de aço em duas faixas granulométricas, uma com partículas entre 0,10 e 0,60 mm de diâmetro, chamadas de lodo grosso, e a outra com partículas de diâmetro inferior a 0,10 mm, o lodo fino, sendo armazenado em recipientes de vidro herméticos até a sua utilização.

A Figura 11 mostra o lodo em seu estado bruto, conforme coletado nas ETAs e após a sua desidratação, em processo de maceração com o pistilo e almofariz de ágata.

Figura 11 – Lodo úmido à esquerda e lodo seco em processo de trituração à direita.



Fonte: Acervo autora (2018).

A determinação do teor de sólidos do lodo foi realizada concomitantemente ao processo de secagem, de acordo com a Equação 8.

$$\% \text{ teor sólidos} = \frac{m_s}{m_a} \cdot 100 \quad (8)$$

Em que:

m_s : massa da amostra seca (g);

m_a : massa total da amostra (g).

4.3 ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Os modelos cinéticos objetivam determinar a velocidade do processo de adsorção e examinar o mecanismo de controle; no estudo de novos materiais os modelos servem para complementar a análise de viabilidade. As cinéticas são curvas obtidas por meio da quantificação da adsorção ao longo do tempo (TAN; HAMEED, 2017).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Contudo, como o mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido por esses modelos, os modelos da difusão intrapartícula também devem ser empregados, tais como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris.

A equação de PPO baseada na capacidade dos sólidos é apresentada pela Equação 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (9)$$

Na qual:

K_1 : constante da taxa de adsorção de PPO (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

A equação linearizada do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Equação 10), assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (WEI *et al.*, 2017).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (10)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 11.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Onde:

K_2 : constante da taxa de adsorção de PSO ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

A equação linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e Mackay prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção e está de acordo com a velocidade de adsorção, afirmando que a sorção em fase sólida é de natureza química (WEI *et al.*, 2017). A Equação 12 expressa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem na forma linearizada.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

Através da plotagem dos gráficos na forma das equações linearizadas, é possível determinar as variáveis K_1 e K_2 com base na inclinação e interceptação das retas geradas.

A equação linearizada do modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (Equação 13), afirma que se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade de adsorção, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo, caracterizando os diferentes estágios na adsorção, como a transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (WU; TSENG; JUANG, 2009).

$$q_t = K_d \cdot t^{0,5} + C \quad (13)$$

Em que:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1});

K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);

C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

Utilizando como base os estudos de Maqbool, Khan e Asghar (2015), para os experimentos cinéticos, foram colocados 100 mL da solução de fosfato, a uma concentração de $12,5 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$, em contato com 2,0 g de adsorvente (20 g.L^{-1}), em erlenmeyers individuais de vidro (com capacidade máxima de 125 mL), não estéreis e tampados com papel alumínio.

Os ensaios cinéticos preliminares foram realizados com dois diferentes tipos de lodo (PAC e sulfato de alumínio) em pH 4 e pH 7,5, sendo o ajuste realizado com auxílio dos reagentes NaOH e H_2SO_4 a 0,1M. Após a execução dos ensaios preliminares, observados o material e o pH que se mostraram mais eficientes, foram utilizadas também duas diferentes faixas granulométricas ($dp < 0,1 \text{ mm}$ e $0,1 < dp < 0,6 \text{ mm}$) a fim de avaliar a influência do tamanho das partículas no processo da adsorção.

Foram definidos intervalos temporais, de 2 em 2 horas, para o monitoramento do processo, cujos ensaios foram realizados em duplicata.

Os ensaios foram efetuados em banho termostático (Dubnoff 232) com agitação (200 rpm) e temperatura ($27^\circ \text{ C} \pm 1$) controladas. Para a filtração das amostras foram empregadas membranas de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Visando o monitoramento de possíveis alterações, durante todo o experimento utilizou-se um branco (amostra líquida sem o lodo de ETA).

A concentração inicial de adsorvato utilizada foi de $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$ tanto para os ensaios cinéticos quanto para os isotérmicos, sendo a mesma escolhida em virtude de ser uma concentração ligeiramente superior à concentração média de fosfato efluente ao WCVD.

A determinação de fósforo em todos os ensaios foi realizada através do método colorimétrico do Ácido Vanamolibdofosfórico, mediante utilização do Espectrofotômetro da marca HACH modelo DR3900 ($\lambda = 490 \text{ nm}$). Esse método consiste, basicamente, na adição de 1 mL de reagente Vanadomolibdato a 4 mL da amostra previamente filtrada, sendo o reagente responsável por conferir uma coloração amarelada à amostra, de modo que, quanto mais escuro o tom de amarelo, maior a concentração de fósforo presente na amostra.

As amostras preparadas bem como o equipamento utilizado para a realização da leitura são apresentadas na Figura 12.

Figura 12 – Amostras preparadas para leitura à esquerda e Espectrofotômetro utilizado nas análises à direita.



Fonte: Acervo autora (2019).

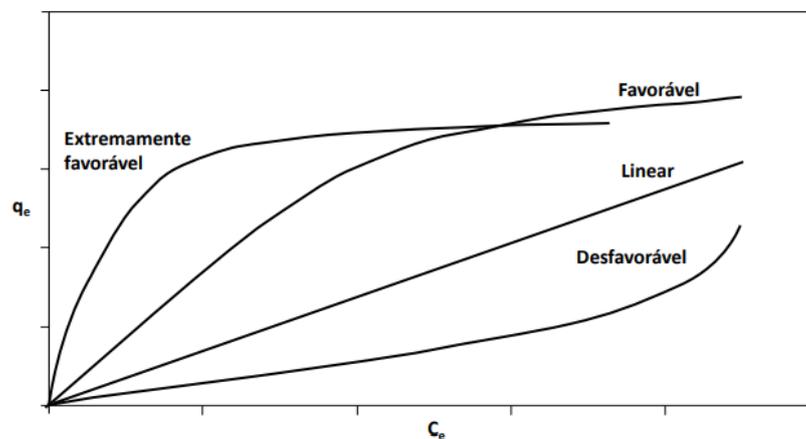
Para a identificação do mecanismo cinético que rege o processo de adsorção para o adsorvente (lodo de ETA) e adsorvato (fósforo) utilizados nesse estudo, examinaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, que permitiram analisar a correlação com os dados experimentais. Através das formas linearizadas dos modelos (Equações 10, 12 e 13), foram obtidos os parâmetros cinéticos, sendo a validade de cada modelo determinada pelo coeficiente de correlação (R^2).

4.4 ESTUDOS ISOTÉRMICOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios isotérmicos ou de equilíbrio da adsorção são essenciais para a obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os gráficos que descrevem o comportamento da capacidade de adsorção (q) *versus* concentração de adsorvente (C_e), são denominados isotermas de adsorção, e através deles é possível compreender a influência da temperatura no processo da adsorção. Segundo Nascimento *et al.* (2014), para se obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, o adsorvente é separado da solução com a utilização de membranas, analisando-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato através de técnicas analíticas adequadas. Conforme já mencionado, para esse estudo, foi utilizada a técnica de análise espectrofotométrica. Na Figura 13 são apresentadas as possíveis formas das isotermas de adsorção.

Figura 13 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.*, 2014.

Dentre as equações de isotermas mais comumente utilizadas estão as de Langmuir e Freundlich. Ambas apresentam apenas dois parâmetros, o que torna mais fácil a sua utilização, além de preverem a capacidade máxima de adsorção do material (Langmuir) e também serem capazes de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A equação de Langmuir é uma das mais utilizadas para representar os processos de adsorção, e é representada pela Equação 14.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A Equação 14 é frequentemente rearranjada para formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{max} (NASCIMENTO *et al.*, 2014), como mostra a Equação 15.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (15)$$

Ainda de acordo com Nascimento *et al.* (2014), um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção e é chamado de fator de separação (R_L), que é calculado através da Equação 16.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (16)$$

Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A Equação de Freundlich é apresentada pela Equação 17.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (17)$$

A Equação de Freundlich, escrita na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, torna-se a Equação 18.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (18)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{-1-(1/n)} \cdot (\text{g}^{-1}) \cdot \text{L}^{1/n}$).

A capacidade de adsorção do material adsorvente, nesse caso, do lodo de ETA, foi determinada através das isotermas. Para isso, foram realizados ensaios com duração de 24 horas, determinada com base nos ensaios cinéticos. Foi utilizada uma agitação de 200 rpm e diferentes massas de adsorvente (0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 g), mantendo-se constantes a temperatura ($27^\circ\text{C} \pm 1$) e a concentração inicial de adsorvato, $12,5 \text{ mg.PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$.

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), nos experimentos de isotermas, normalmente, varia-se a concentração do adsorvato e mantem-se a massa de adsorvente constante, porém, é possível realizar o experimento variando a massa de adsorvente com o mesmo procedimento experimental, de modo a observar se diferentes dosagens de adsorvente levam à remoções adicionais do adsorvato. Para esse estudo, optou-se por variar as massas de adsorvente e manter constante a concentração do adsorvato, em virtude, conforme já citado anteriormente, de haver uma concentração média efluente no WCVD próxima a $12,5 \text{ mg.PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$, assim, o intuito foi observar as variações ocorridas nessa concentração.

Os resultados, expressos em massa de íons trocados, foram ajustados aos modelos de equilíbrio de adsorção descritas pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, amplamente utilizadas para analisar dados relacionados ao tratamento de efluentes (TUBARIK *et al.*, 2005).

A capacidade máxima de adsorção de fósforo pelo lodo de ETA no equilíbrio foi calculada de acordo com a Equação 4, apresentada anteriormente.

Na Figura 14 é apresentado o banho termostático utilizado nos experimentos cinéticos e isotérmicos em batelada.

Figura 14 – Banho Dubnoff NT232 utilizado nos experimentos de bancada.



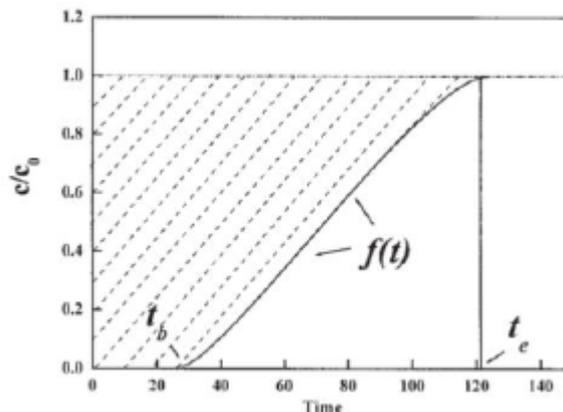
Fonte: Acervo autora (2018).

4.5 ENSAIOS EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Nas colunas de adsorção pode-se obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até a sua total saturação. O desempenho de um leito fixo é avaliado através da análise das curvas de concentração *versus* tempo. Essas curvas, chamadas de “*breakthrough curves*” ou de curvas de ruptura, têm sido consideradas a base mais comum para a avaliação do comportamento de adsorventes (CHARUMATHI; DAS, 2012).

As curvas de ruptura são traçadas em termos da variação da concentração relativa C/C_0 , isto é, da variação da razão entre a concentração de saída do adsorvato C (mg.L^{-1}) e a concentração de entrada do adsorvato C_0 (mg.L^{-1}) em função do tempo ou do volume de efluente tratado. A Figura 15 apresenta um exemplo de uma curva de ruptura.

Figura 15 – Modelo de curva de ruptura em ensaios de coluna de adsorção.



Fonte: Zhou *et al.*, 2004.

Os pontos de ruptura e saturação são dependentes da geometria da coluna, dos dados de equilíbrio do sistema considerado e das condições operacionais, tais como: vazão, altura do leito e concentração do adsorvato no efluente (BORBA, 2006). Assim, com base nos dados experimentais, pode ser calculada a quantidade máxima adsorvida de fósforo pelo lodo de ETA (Equação 19).

$$q = \frac{(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt) \cdot Q \cdot C_0}{m} \quad (19)$$

Onde:

Q: fluxo (mL.min⁻¹);

C₀: concentração de fósforo no afluente (mg.mL⁻¹);

m: massa de lodo (g);

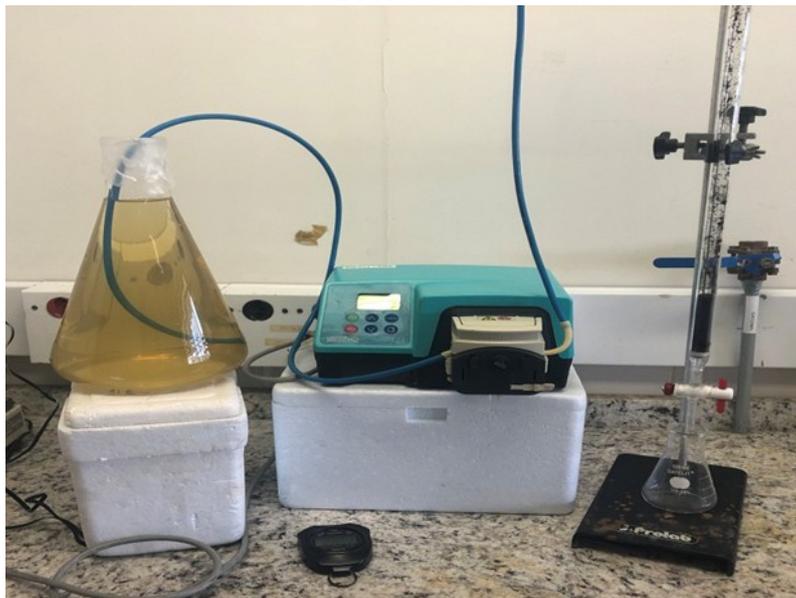
t_b: tempo de avanço (min);

t_e: tempo de saturação (min);

(t_e - ∫_{t_b}^{t_e} f(t) dt): área tracejada (Figura 15).

Sendo assim, os ensaios em colunas de adsorção em escala laboratorial foram realizados utilizando-se buretas de vidro de 80 cm de altura e 1,20 cm de diâmetro interno. A alimentação do sistema em fluxo constante descendente foi controlada com a utilização de uma bomba peristáltica conectada e selada à parte superior da bureta, e com mangueira ascendente no mesmo nível da saída da coluna, como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Imagem do piloto de bancada em fluxo contínuo com coluna preenchida com lodo de ETA.



Fonte: Acervo autora (2019).

Mortula e Gagnon (2007) observaram que a capacidade de remoção de fósforo nos experimentos utilizando efluente real é comparável a outros estudos prévios nos quais se utilizou soluções aquosas à base de fósforo. Assim, como a presença de íons competitivos no efluente não é substancialmente suficiente para afetar a adsorção de fósforo pelo lodo, optou-se, nesses ensaios em colunas de leito fixo, por utilizar somente o efluente real.

Os experimentos para a remoção de fósforo do esgoto sanitário proveniente da saída do WCVD foram conduzidos empacotando-se diferentes quantidades de material adsorvente nas colunas de adsorção. As massas, calculadas com base na capacidade máxima de adsorção de cada material (ensaios isotérmicos), foram de 15,43 e 9,40 g para o lodo fino e para o lodo grosso, respectivamente.

Além disso, de modo a avaliar a influência do fluxo, foram ajustadas e testadas duas diferentes vazões de efluente, 2,0 e 5,0 mL.min⁻¹. Como não havia conhecimento da relação entre a vazão e o número de rotações por minuto (rpm) da bomba peristáltica, a determinação da vazão foi feita com o auxílio de uma proveta e um cronômetro, medindo o tempo necessário para encher a proveta até determinada marcação de volume.

As propriedades físicas da coluna de adsorção contendo o adsorvente são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros físicos das colunas de leito fixo para as duas diferentes granulometrias do adsorvente.

| Propriedades | Coluna | |
|--|------------------|--------------------|
| Diâmetro da coluna (d _L) (cm) | 1,20 | |
| Comprimento da coluna (cm) | 80,00 | |
| Área total da coluna (cm ²) | 301,59 | |
| Volume da coluna vazia (cm ³) | 90,48 | |
| | Lodo fino | Lodo grosso |
| Massa de adsorvente na coluna (g) | 15,43 | 9,40 |
| Altura de adsorvente na coluna (cm) | 15,90 | 12,66 |
| Densidade aparente (g.cm ⁻³) | 0,86 | 0,65 |
| Densidade de empacotamento (g.cm ⁻³) | 0,17 | 0,10 |
| Volume de partículas (cm ³) | 17,98 | 14,32 |
| Porosidade | 0,80 | 0,85 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Os parâmetros densidade aparente, densidade de empacotamento e porosidade do leito, elencados na Tabela 2, foram calculados de acordo com as Equações 5, 6, e 7, respectivamente, apresentadas no Item 3.3.3. Os demais parâmetros, como altura de adsorvente na coluna e volume de partículas foram determinados experimentalmente.

Para obtenção das curvas de ruptura (C/C_0 versus tempo), alíquotas foram coletadas em pequenos tubos de ensaio em intervalos de tempo de 10 minutos até saturação da coluna,

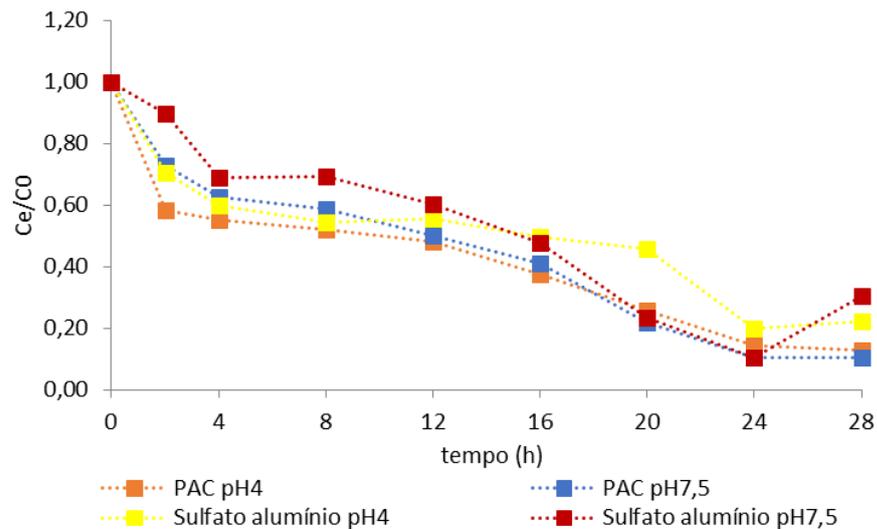
ou seja, a duração dos experimentos foi determinada pela saturação do lodo, quando as concentrações finais (saída da coluna) foram iguais às concentrações iniciais (entrada na coluna). A concentração de fósforo no efluente foi determinada por Espectrometria VIS (DR3900).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

O resultado dos ensaios cinéticos preliminares, realizados com dois diferentes tipos de lodo (PAC e sulfato de alumínio) em pH 4 e 7,5 é apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Cinética de adsorção de fosfato em lodos contendo diferentes coagulantes (PAC e sulfato de alumínio) em pH 4 e 7,5.



Fonte: Elaborado pela autora.

É possível observar que ambos os adsorventes avaliados sob os dois diferentes pH apresentaram uma elevada eficiência de remoção para o fósforo. Além disso, diferentemente do que reportam alguns autores, como Yang *et al.* (2006) e Babatunde e Zhao (2010), que obtiveram capacidades de remoção superiores em pH mais ácidos, nesse estudo não foram observadas diferenças expressivas entre os dois pH avaliados.

Oliveira *et al.* (2015) corroboram esse resultado, uma vez que também observaram uma independência da capacidade de remoção de fósforo com relação ao pH para alguns dos adsorventes que avaliaram (cascas de ovos calcinados e minerais naturais de ferro triturados).

Mohammed e Rashid (2012) também concluíram em seu estudo, que o pH apresentou pouco efeito sobre a densidade de adsorção. Eles avaliaram pH entre 5 e 8, também utilizando lodo de ETA contendo alumínio como adsorvente na remoção de fósforo.

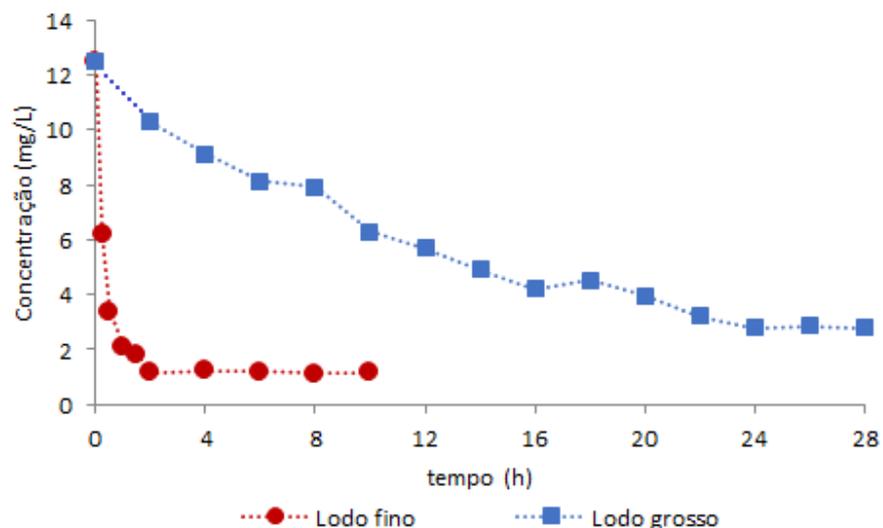
Com relação aos dois tipos de lodo avaliados, o lodo à base de PAC foi o que apresentou a melhor capacidade de remoção do fósforo ao final das 28 horas de ensaio. Apesar do lodo contendo sulfato de alumínio também apresentar uma eficiência de remoção elevada nas primeiras 24 horas, após esse período possivelmente iniciou-se uma etapa de dessorção, liberando fósforo para a solução e tendo a sua capacidade de adsorção reduzida.

Com base nesses resultados, os ensaios subseqüentes foram realizados utilizando-se apenas o lodo contendo PAC e em pH neutro, facilitando as etapas seguintes do estudo, sem a necessidade de acidificar o efluente para se alcançar as remoções desejadas. Além disso, pensando-se em uma escala real, esse procedimento, além de oneroso, acarretaria a necessidade de neutralizar o efluente antes do seu lançamento no meio ambiente. Em geral, valores de pH em uma faixa de 5 a 9 são considerados aceitáveis para o lançamento de efluentes em cursos d'água (BRASIL, 2011).

Desse modo, sabendo-se que o lodo à base de PAC se mostrou mais efetivo na remoção do fósforo, buscou-se avaliar duas diferentes granulometrias desse material, uma com partículas na faixa de 0,1 a 0,6 mm de diâmetro (lodo grosso), e outra, com partículas de diâmetro inferior a 0,1 mm (lodo fino).

Na Figura 18 apresenta-se o ensaio cinético das duas diferentes granulometrias de lodo à base de PAC.

Figura 18 – Cinética de adsorção de fosfato em lodo à base de PAC, nas duas diferentes granulometrias.



Fonte: Elaborado pela autora.

É possível observar que a velocidade de adsorção do lodo fino é maior, uma vez que após a segunda hora do experimento a concentração do adsorvato praticamente não apresenta mais variação, estabilizando em aproximadamente $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, e atingindo uma remoção em torno de 90%. O lodo grosso, por sua vez, entrou em equilíbrio após 24 horas de ensaio, alcançando uma remoção de 76% e uma concentração final de $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$.

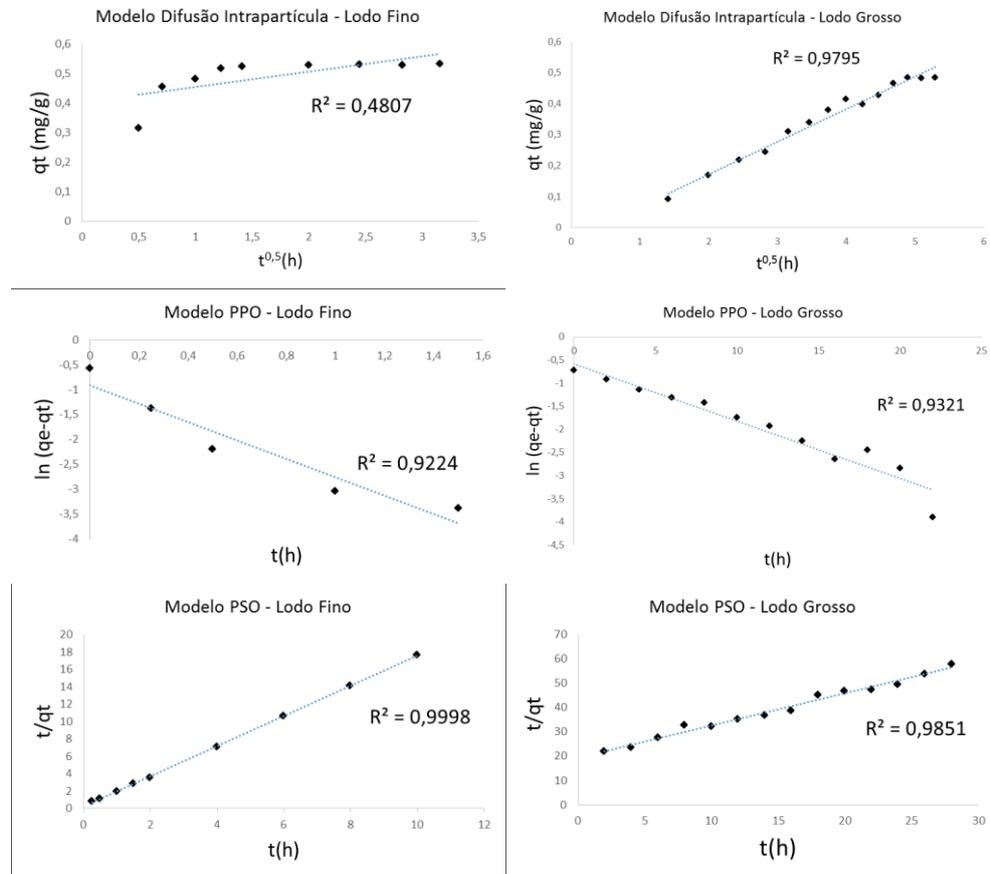
Esses resultados são condizentes aos obtidos por Arenhart (2019)², que testando o mesmo material, porém com uma concentração de adsorvato de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ obteve uma remoção de 85% para o lodo fino ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e 76% ($2,4 \text{ mg.L}^{-1}$) para o lodo grosso. Nesse estudo, a remoção ligeiramente inferior, especialmente com relação ao lodo mais fino, embora utilizando uma mesma massa de adsorvente, possivelmente, está relacionada a outros dois fatores operacionais, a temperatura e a agitação, uma vez que a temperatura utilizada no banho termostático foi 2°C menor e também a agitação reduzida em 100 rpm.

Yang *et al.* (2006) também testaram diferentes tamanhos de partículas (entre 0,063mm e 2,36mm) e obtiveram melhores remoções em granulometrias menores, corroborando com os resultados.

Para a verificação do mecanismo cinético que rege o processo de adsorção do fósforo pelo lodo de ETA, os dados cinéticos foram checados pela construção de gráficos lineares de $\log (q_e - q_t)$ versus t , (t/q_t) versus t e q_t versus $t^{0,5}$ para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente, representada na Figura 19.

² Esse estudo foi elaborado pela integrante do grupo de pesquisa, Bruna Arenhart, como parte do Trabalho de Conclusão de Curso (TCC).

Figura 19 – Cinéticas de difusão intrapartícula, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o lodo fino à esquerda, e para o lodo grosso à direita.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através da análise da Figura 19 e levando em consideração o coeficiente de correlação R^2 é possível observar que o melhor ajuste aos dados experimentais é representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem tanto para o lodo fino (R^2 0,9998) quanto para o lodo grosso (R^2 0,9851).

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros calculados a partir dos modelos cinéticos linearizados.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação

| Modelos Cinéticos | Equação | Parâmetros Lodo Fino | | |
|------------------------|--|----------------------|---------|--------|
| | | K_1 | q_e | R^2 |
| PPO | $\frac{dq_t}{dt} = 1,86 \cdot (0,40 - q_t)$ | 1,8552 | 0,4032 | 0,9224 |
| PSO | $\frac{dq_t}{dt} = 14,22 \cdot (0,58 - q_t)^2$ | 14,2212 | 0,5766 | 0,9998 |
| Weber e Morris | $q_t = 0,05 \cdot t^{0,5} + 0,40$ | 0,0515 | 0,4029 | 0,4807 |
| Parâmetros Lodo Grosso | | | | |
| Modelos Cinéticos | Equação | K_1 | q_e | R^2 |
| | | K_2 | q_e | R^2 |
| PPO | $\frac{dq_t}{dt} = 0,12 \cdot (0,55 - q_t)$ | 0,1236 | 0,5564 | 0,9321 |
| PSO | $\frac{dq_t}{dt} = 0,09 \cdot (0,76 - q_t)^2$ | 0,0903 | 0,7559 | 0,9851 |
| Weber e Morris | $q_t = 0,10 \cdot t^{0,5} - 0,04$ | 0,105 | -0,0373 | 0,9795 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Onde: K_1 : constante da taxa de adsorção de PPO (min^{-1});

K_2 : constante da taxa de adsorção de PSO ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

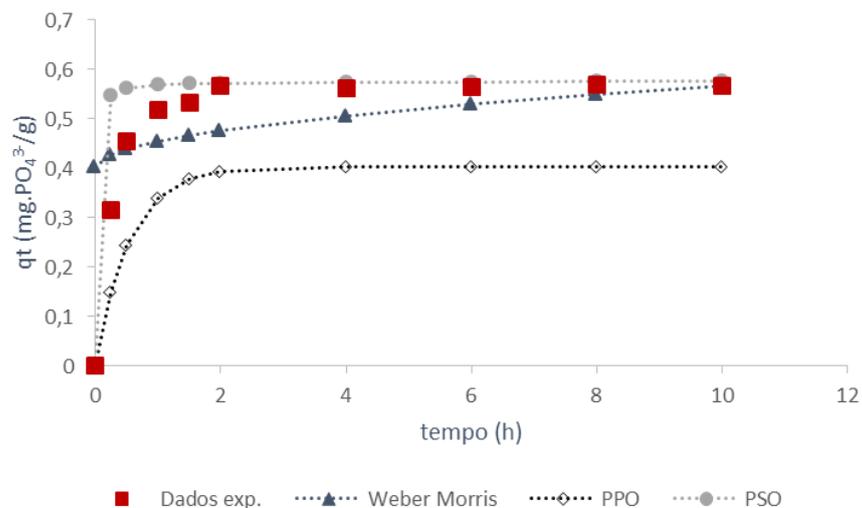
K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$);

C: constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Na Figura 20 os dados experimentais são comparados com os dados ajustados aos modelos cinéticos para o lodo com diâmetro de partículas menores.

Figura 20 – Comparação entre os modelos cinéticos e os dados experimentais obtidos para o lodo fino.



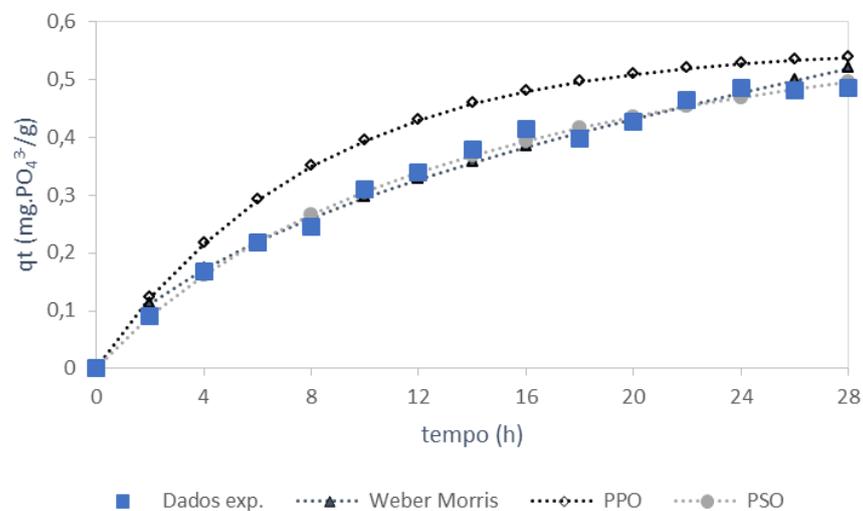
Fonte: Elaborado pela autora.

Como é possível observar na Figura 20, para o lodo fino, o modelo linear que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de pseudo-segunda ordem. De acordo com Ho; Mckay (1999), os processos de adsorção que seguem esse modelo apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante. Além disso, o elevado coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9998$), também leva a inferir que o mecanismo limitante do processo global da adsorção de fosfato em lodo fino é a adsorção química, envolvendo forças de valência pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

Krishna, Aryal e Jansen (2016), em seu experimento de adsorção avaliando lodo à base de alumínio de três diferentes plantas de tratamento, também verificaram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos.

A Figura 21 apresenta a comparação entre os modelos cinéticos e os dados experimentais do lodo de maior granulometria.

Figura 21 – Comparação entre os modelos cinéticos e os dados experimentais obtidos para o lodo grosso.



Fonte: Elaborado pela autora.

Como pode ser observado na Figura 21, o modelo de pseudo-primeira ordem, bem como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris não responderam bem aos resultados experimentais, apresentando valores teóricos divergentes com relação aos valores experimentais, apesar do coeficiente de correlação R^2 de 0,93 e 0,97, respectivamente.

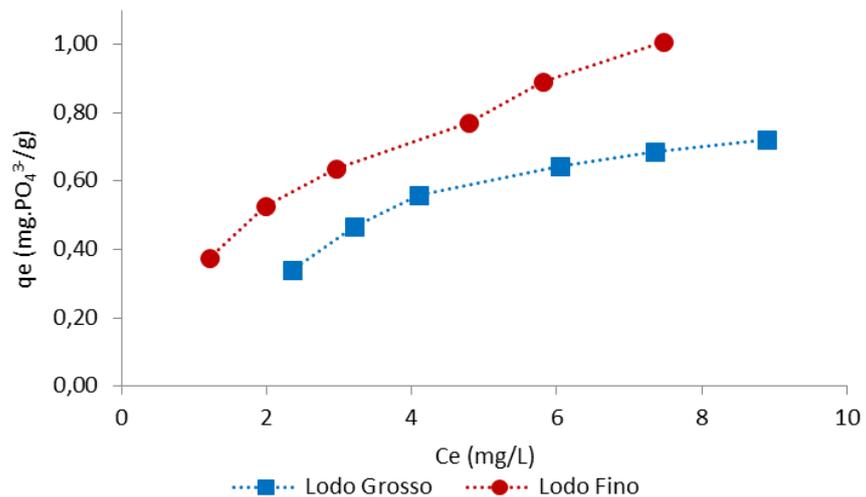
Assim como para o lodo mais fino, foi observado que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais obtidos, desse modo, pode-se

dizer que o mecanismo controlador do processo cinético de adsorção para ambas as granulometrias de lodo é a quimissorção.

5.2 ESTUDOS ISOTÉRMICOS DE ADSORÇÃO

Para identificar a capacidade de adsorção do lodo de ETA à base de PAC, em ambas as granulometrias, foram conduzidos ensaios utilizando-se diferentes massas do material adsorvente. O tempo de equilíbrio, definido pelos ensaios cinéticos, foi de 24 horas. O resultado é ilustrado na Figura 22.

Figura 22 – Isotermas de adsorção obtidas com base nos dados experimentais para ambas as granulometrias.

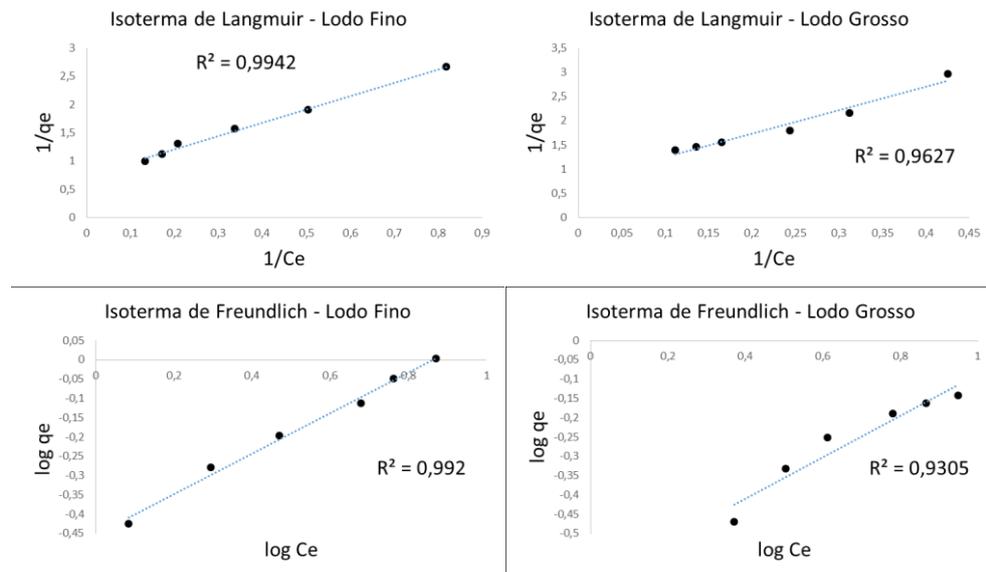


Fonte: Elaborado pela autora.

Através da análise da Figura 22, observa-se que ambas as granulometrias de lodo apresentam a habilidade para ser um adsorvente na remoção de fósforo, pois conforme há um aumento na concentração de adsorvente há também um aumento na quantidade de fósforo removida da solução. A comparação das curvas isotérmicas obtidas com a Figura 13 também demonstra que o processo de adsorção é do tipo favorável.

A verificação dos parâmetros isotérmicos foi realizada pela construção dos gráficos $1/C_e$ versus $1/q_e$ para Langmuir e $\log C_e$ versus $\log q_e$ para Freundlich, como mostra a Figura 23.

Figura 23 – Isotermas de adsorção para o lodo fino à esquerda e para o lodo grosso à direita.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 4 apresentam-se os parâmetros calculados através da linearização das equações de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4 – Parâmetros para as isotermas de Langmuir e Freundlich.

| Modelos Isotermas | Equação | Parâmetros Lodo Fino | | |
|----------------------|---|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| | | Langmuir | $q_e = \frac{0,425C_e}{1 + 0,313C_e}$ | q_{\max} 1,3576 |
| Freundlich | $q_e = 0,351C_e^{0,525}$ | K_F 0,351 | n 1,904 | R^2 0,992 |
| | | Parâmetros Lodo Grosso | | |
| Langmuir | $q_e = \frac{0,2057C_e}{1 + 0,1544C_e}$ | q_{\max} 1,3324 | K_L 0,1544 | R^2 0,9627 |
| Freundlich | $q_e = 0,237C_e^{0,540}$ | K_F 0,237 | n 1,853 | R^2 0,9305 |

Fonte: Elaborado pela autora.

O lodo fino apresentou um coeficiente de correlação R^2 de 0,992 para a isoterma de Freundlich e de 0,994 para a de Langmuir, enquanto para o lodo grosso, o coeficiente R^2 foi de 0,93 e 0,96 para Freundlich e Langmuir, respectivamente. Dessa forma, fica evidente um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Langmuir para ambas as granulometrias de lodo.

Os estudos conduzidos por Maqbool, Khan e Asghar (2015), Yang *et al.* (2006) e Babatunde e Zhao (2010) corroboram com os resultados encontrados, uma vez que também observaram um melhor ajuste dos dados experimentais obtidos com o mesmo modelo.

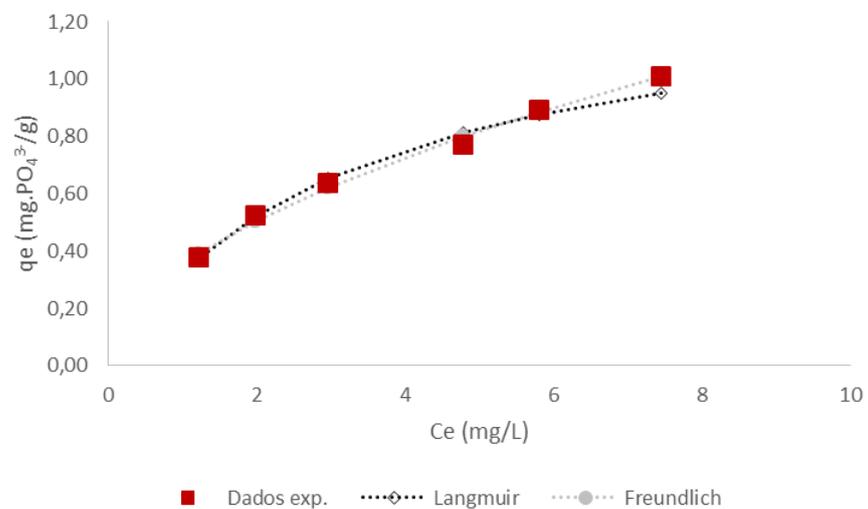
A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}), determinada com base no modelo de Langmuir, foi de $1,36 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{g}^{-1}$ para o lodo fino e de $1,33 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{g}^{-1}$ para o lodo grosso. Esse resultado vai ao encontro do esperado, uma vez que o lodo mais fino apresentou uma maior eficiência de remoção com relação ao lodo grosso também nos ensaios cinéticos.

Esses valores apresentam concordância com os resultados encontrados por Huang e Criswell (2000) que reportaram uma adsorção de fosfato entre $0,30\text{-}0,33 \text{ mg.g}^{-1}$ e por Yang *et al.* (2006) que alcançaram entre $0,70\text{-}3,50 \text{ mg.g}^{-1}$ de remoção. Mortula, Gibbons e Gagnon (2007), Gibbons *et al.* (2009), Gibbons e Gagnon (2010) e Maqbool, Khan e Asghar (2015) também obtiveram resultados semelhantes, de $0,67 \text{ mg.g}^{-1}$, $1,03\text{-}1,11 \text{ mg.g}^{-1}$, $0,89\text{-}1,59 \text{ mg.g}^{-1}$ e $1,58 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Entretanto, outros autores como Kim *et al.* (2003), por exemplo, obtiveram uma capacidade muito superior de adsorção de 25 mg.g^{-1} de lodo. Esse fato pode estar relacionado, além das condições experimentais, obviamente, às características intrínsecas do lodo que são bastante variáveis dependendo das propriedades da água bruta da qual resultou esse material.

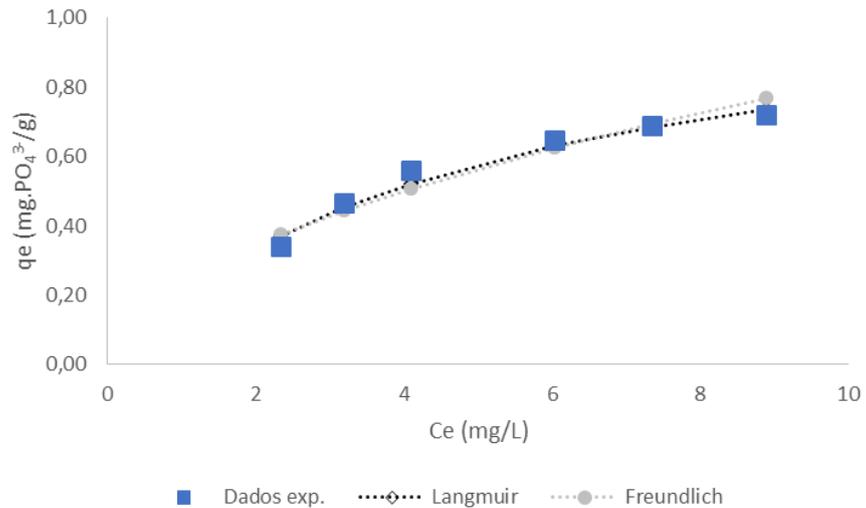
Na Figura 24 e Figura 25 são apresentadas as comparações entre as isotermas de Freundlich e Langmuir e as isotermas com os dados obtidos experimentalmente para o lodo fino e para o lodo grosso, respectivamente.

Figura 24 – Comparação das isotermas de adsorção lineares com a isoterma experimental para o lodo fino.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25 – Comparação das isotermas de adsorção lineares com a isoterma experimental para o lodo grosso.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ainda com base nos parâmetros obtidos através da linearização da isoterma de Langmuir, foi determinado o fator R_L , calculado de acordo com a Equação 16. O fator R_L corresponde a 0,20 para o lodo fino, e a 0,34 para o lodo grosso, indicando uma adsorção favorável ($0 < R_L < 1$), ou seja, o adsorvato apresenta uma maior afinidade com o adsorvente do que com a fase líquida.

E por fim, com relação à isoterma de Freundlich, a partir do valor de n (constante de Freundlich), é possível novamente afirmar que a adsorção é favorável, pois apresentou um valor de 1,90 e 1,85 ($1 < n < 10$), para o lodo fino e para o lodo grosso, respectivamente, indicando para uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato.

5.3 ENSAIOS EM COLUNAS DE LEITO FIXO

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração efluente/afluente *versus* tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a partir das curvas de ruptura.

Os ensaios de remoção do fósforo em regime de fluxo contínuo através das colunas de adsorção contendo os adsorventes empacotados foram efetuados separadamente para cada granulometria de material adsorvente.

Os experimentos foram conduzidos, conforme descrito na metodologia, com dois diferentes fluxos para cada tipo de lodo, com uma alimentação constante de esgoto sanitário a

uma concentração de $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$, e com as taxas de aplicação hidráulica variando entre $1,77$ e $4,42 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, o que resultou em diferentes Tempos de Detenção Hidráulica – TDH, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 – Tempos de Detenção Hidráulica – TDH observados nos sistemas de coluna, nas diferentes vazões para o lodo fino e para o lodo grosso.

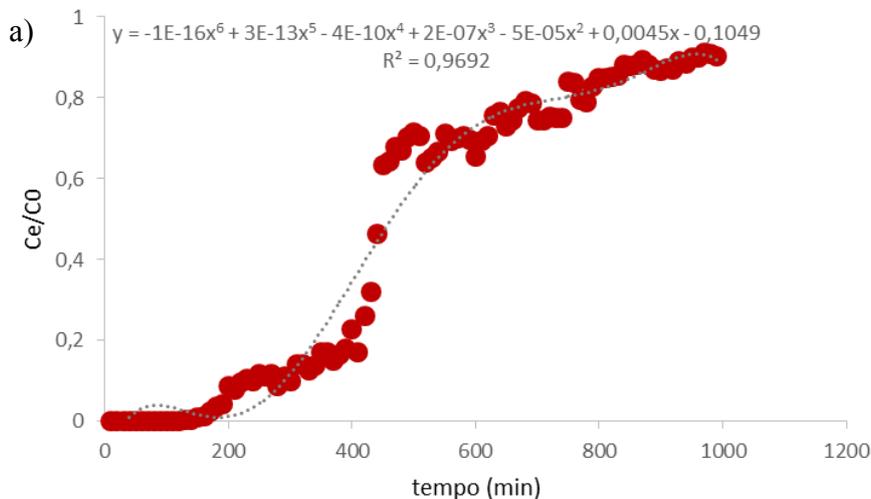
| | Lodo fino | Lodo fino | Lodo grosso | Lodo grosso |
|--|-----------|-----------|-------------|-------------|
| Vazão (mL.min^{-1}) | 2,0 | 5,0 | 2,0 | 5,0 |
| Taxa de aplicação hidráulica ($\text{mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) | 1,77 | 4,42 | 1,77 | 4,42 |
| TDH (min) | 36,23 | 15,22 | 38,06 | 14,49 |

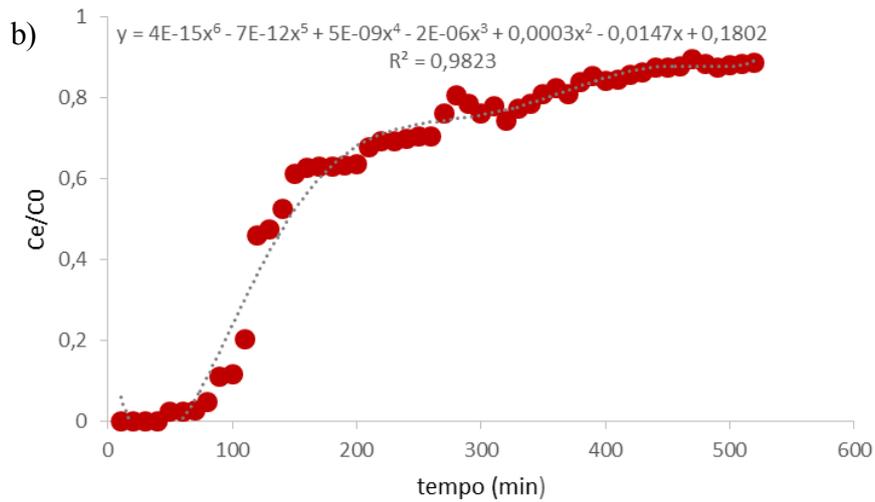
Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados expressos na Tabela 5 indicam que o Tempo de Detenção Hidráulica – TDH aumenta de 14,49 até 38,06 minutos, resultando assim em um decréscimo no tempo requerido para alcançar a saturação da coluna. Nascimento *et al.* (2014) defendem que quanto maior é a taxa de aplicação hidráulica, menor é a adsorção, o que se deve ao menor tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

Através dos dados coletados experimentalmente, pode-se construir as curvas de ruptura para o lodo fino com vazões de $2,0$ e $5,0 \text{ mL.min}^{-1}$ (Figura 26) e para o lodo grosso, nas mesmas vazões (Figura 27). Conforme já mencionado, o tempo de contato de cada ensaio foi determinado pela saturação das colunas, quando a concentração de saída se aproximou de 90% da concentração de entrada da coluna.

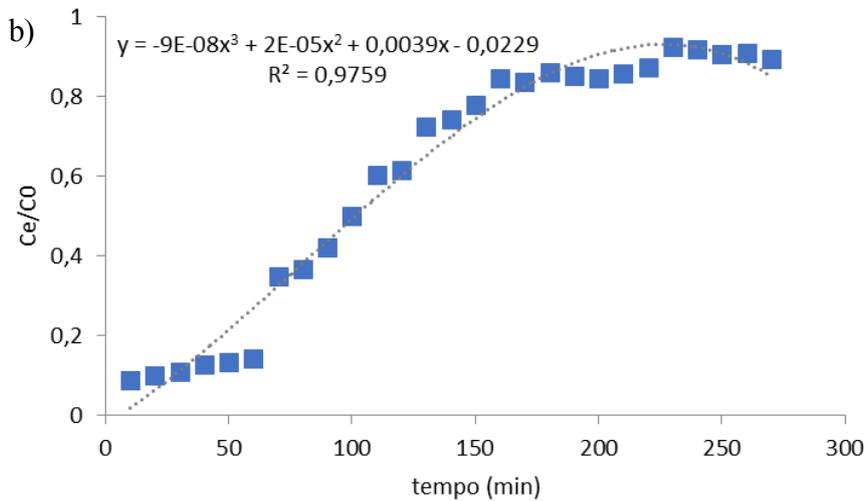
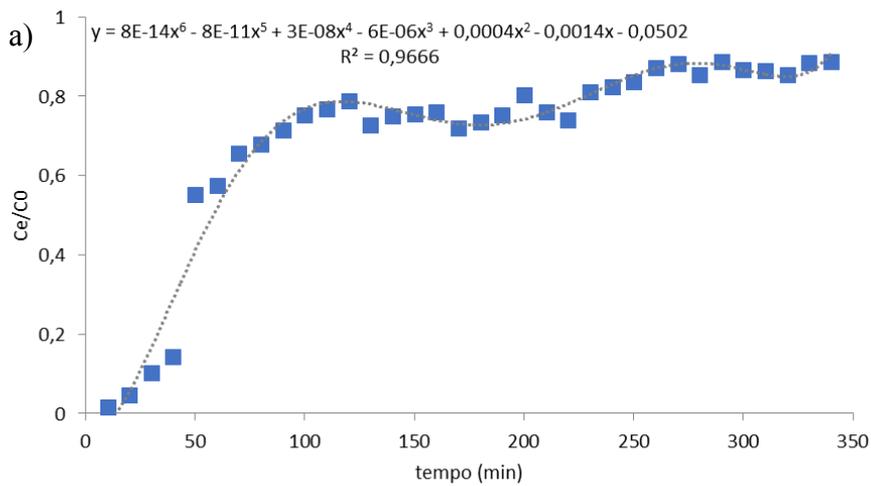
Figura 26 – Curvas de ruptura do adsorvente caracterizado pelas partículas menores, o lodo fino, nas vazões de a) $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ e b) $5,0 \text{ mL.min}^{-1}$.





Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 27 – Curvas de ruptura do adsorvente caracterizado pelas partículas maiores, o lodo grosso, nas vazões de a) $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e b) $5,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para uma melhor visualização dos resultados, estão reunidos na Tabela 6 os dados experimentais e parâmetros calculados para os quatro experimentos de adsorção em colunas.

Tabela 6 – Parâmetros calculados para os experimentos de adsorção em colunas de leito fixo.

| | Lodo fino | Lodo fino | Lodo grosso | Lodo grosso |
|-------------------------------------|---|---|---|--|
| Vazão (mL.min ⁻¹) | 2,0 | 5,0 | 2,0 | 5,0 |
| f(t) (min) | $f(t) = -1E-16t^6 + 3E-13t^5 - 4E-10t^4 + 2E-07t^3 - 5E-05t^2 + 0,0045t - 0,1049$ | $f(t) = 4E-15t^6 - 7E-12t^5 + 5E-09t^4 - 2E-06t^3 + 0,0003t^2 - 0,0147t + 0,1802$ | $f(t) = 8E-14t^6 - 8E-11t^5 + 3E-08t^4 - 6E-06t^3 + 0,0004t^2 - 0,0014t - 0,0502$ | $f(t) = -9E-08t^3 + 2E-05t^2 + 0,0039t - 0,0229$ |
| t _e (min) | 950 | 440 | 290 | 230 |
| t _b (min) | 190 | 80 | 20 | 0 |
| t _{leg} (min) ³ | 430 | 110 | 40 | 70 |
| q (mg.g ⁻¹) | 12,49 | 8,73 | 3,65 | 0,76 |

Fonte: Elaborado pela autora.

É possível observar na Tabela 6 que a quantidade máxima adsorvida (q) pelo lodo grosso, calculada pela Equação 19 através da integral da função f(t), foi de 0,76 e 3,65 mg.g⁻¹, para as vazões de 5,0 e 2,0 mL.min⁻¹, respectivamente. O lodo fino apresentou maiores quantidades adsorvidas, tanto para a vazão de 5,0 mL.min⁻¹ (8,73 mg.g⁻¹), quanto para a vazão de 2,0 mL.min⁻¹ (12,49 mg.g⁻¹). Esses resultados evidenciam a aplicabilidade desse material como adsorvente para o fósforo, em especial o lodo mais fino e em TDH mais elevados. O maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, bem como a maior área superficial das partículas leva a uma maior remoção do poluente em questão.

Nas condições avaliadas, a remoção de fósforo foi completa nos primeiros 20 minutos para o lodo grosso, na vazão de 2,0 mL.min⁻¹. Com a vazão aumentada para 5,0 mL.min⁻¹, esse material não atingiu uma remoção total inicialmente. Posteriormente, a remoção do fósforo foi diminuindo gradativamente até a saturação da coluna com o tempo de 230 e 290 min para as vazões de 5,0 e 2,0 mL.min⁻¹, respectivamente, para esse mesmo lodo.

Já para o lodo fino, o ponto de ruptura, ou seja, o tempo no qual a concentração do adsorvato efluente à coluna corresponde a aproximadamente 5%, foi de 80 e 190 minutos para as vazões de 5,0 e 2,0 mL.min⁻¹, respectivamente. E os tempos de exaustão, aqueles definidos como concentrações em torno de 90% de C₀, foram de 440 e 950 min para essas mesmas vazões de 5,0 e 2,0 mL.min⁻¹, respectivamente.

Para a avaliação de sistemas em escala real, o ponto de ruptura pode ser concebido como a máxima concentração permitida na legislação aplicável a um determinado poluente presente em dado efluente. Desse modo, utilizando como base a Lei Estadual nº 14.675 de

³ t_{leg} corresponde ao tempo no qual a concentração de fósforo permanece dentro dos limites estipulados pela Lei nº 14675 de 2009, que é de 4,0 mg.L⁻¹ para lançamentos em trechos de lagoas, lagoas e estuários.

2009, que institui o Código de Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina e dá outras providências, a concentração de fósforo deve se limitar a $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para lançamentos de efluentes em trechos de lagoas, lagunas e estuários. Sendo assim, o alcance desse parâmetro nas colunas de adsorção com o lodo grosso seria garantido por um tempo de 40 min a uma vazão de $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ e de 70 min a uma vazão de $5,0 \text{ mL.min}^{-1}$. Já com relação ao lodo fino, o tempo de operação com o efluente dentro dos limites estabelecidos pela legislação seria de 110 e 430 min para as vazões de $5,0$ e $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$, respectivamente.

A estimativa de tempo de serviço para uma coluna em escala piloto, a ser preenchida com 100 Kg do lodo de ETA de menor granulometria e admitindo a melhor capacidade de remoção obtida para esse material de $12,49 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{g}^{-1}$, e ainda, considerando uma necessidade de remoção de aproximadamente $3000 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{d}^{-1}$, o que corresponde ao volume diário tratado no sistema WCVD de 600 L.d^{-1} multiplicado pela necessidade de remoção de $5 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$ [$9 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$ (concentração média de saída do sistema) – $4 \text{ mg.PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$ (concentração de lançamento permitida pela legislação ambiental)] seria de 416 dias até a sua exaustão, o que representa um tempo significativo do ponto de vista operacional, quando haveria a necessidade de efetuar a troca ou a regeneração do material.

A coluna de adsorção, considerando a densidade aparente do material de $0,86 \text{ g.cm}^{-3}$ e a massa estipulada de 100 Kg, teria um volume estimado em $0,12 \text{ m}^3$. Seria sugerido um formato cilíndrico, admitindo-se 0,5 m de diâmetro e obtendo-se, desse modo, uma altura de 0,6 m para a coluna em questão. Os cálculos são melhor detalhados em Apêndice – A.

Através dos resultados dos experimentos em fluxo contínuo pode-se concluir que houve uma boa capacidade de remoção de fósforo pelos adsorventes produzidos, viabilizando a sua utilização em sistemas em escala industrial, com destaque especial para o lodo de menor granulometria.

6 CONCLUSÕES

Os resultados alcançados nesse estudo de adsorção de fósforo utilizando o lodo de ETA contendo alumínio como adsorvente apoiam as seguintes conclusões:

- Os resultados experimentais não demonstraram uma dependência da eficiência de remoção associada ao pH do efluente, uma vez que os valores encontrados para os pH 4 e 7,5 foram muito similares;
- O lodo à base de PAC apresentou uma maior eficiência de remoção de fósforo, sendo o equilíbrio da adsorção atingido em 24 horas de experimento;
- O lodo com $dp < 0,1$ mm resultou em um melhor processo de adsorção, levando não apenas a uma mais rápida redução do fósforo dissolvido, mas também a uma menor concentração de equilíbrio;
- A capacidade máxima de adsorção determinada experimentalmente foi de 1,36 e 1,33 $\text{mg.PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$, para o lodo fino e para o lodo grosso, respectivamente;
- Os dados cinéticos apresentaram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para ambas as granulometrias de lodo, evidenciando um mecanismo controlador do processo cinético do químico;
- O modelo de isoterma de Langmuir apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais do que o modelo de Freundlich, para ambos os materiais avaliados;
- As colunas de leito fixo apresentaram elevadas capacidades de adsorção, para os dois diferentes fluxos aos quais foram submetidas, 5,0 e 2,0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, alcançando entre 0,76-3,65 $\text{mg.PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ para o lodo grosso e 8,73-12,49 $\text{mg.PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$, para o lodo mais fino, respectivamente.

Os resultados desse estudo evidenciam que as partículas de menor granulometria resultaram em um melhor processo de adsorção, levando a uma remoção mais rápida do fósforo dissolvido, e também a uma menor concentração de equilíbrio.

Desse modo, o uso do lodo não apenas provê uma solução tecnológica de baixo custo para o polimento final de efluentes, mas também uma opção de gestão efetiva desse resíduo nas estações de tratamento e água.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para a continuidade dos estudos sobre a adsorção de fósforo com o lodo de ETA, a realização de ensaios em fluxo contínuo testando diferentes parâmetros operacionais, como: altura de leito adsorvente, diâmetro da coluna e concentração inicial de adsorvato.

Além disso, sugere-se uma análise de viabilidade econômica, de modo a considerar as questões logísticas e de aplicabilidade em maior escala do material, considerando os custos de transporte, secagem e moagem, entre outros.

REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 205-216, 2006.

APHA - **American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2005.

ARENHART, B. **Avaliação do potencial de remoção de fósforo de efluentes a partir da utilização de lodo de ETA rico em alumínio como adsorvente**. 64 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial reuses. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 37(2), p.129-164, 2007.

BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1-3, p.746-752, 2010.

BISWAS, B. K.; INOUE, K.; GHIMIRE, K. N.; HARADA, H.; OHTO, K.; KAWAKITA, H. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p.8685-8690, 2008.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRASIL (2006). Resolução CONAMA N.º 375 de 29 de agosto de 2006. **Define critérios e procedimentos para uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências**. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 32 p., 2006.

BRASIL (2010). Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Congresso Nacional, Brasília, DF, 2010.

BRASIL (2011). Resolução CONAMA N.º 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 de Meio Ambiente – CONAMA**. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 9 p., 2011.

BRIX, H.; ARIAS, C. A.; DEL BUBBA, M. Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. **Water Science Technology**. 44 (11–12), 47–54, 2001.

CELIS, G. S. **Participação da macrófita *Typha Domingensis* na Remoção de Nutrientes de Esgoto Sanitário em Wetlands Construídos**. 124 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CHARUMATHI, D; DAS, N. Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. **Desalination**, v.285, p.22-30, 2012.

CHOI, J.; CHUNG, J.; LEE, W.; KIM, J. O. Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p.198-203, 2016.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). **Water Research**, p. 4222-4246, 2004.

DASSANAYAKE, K. B.; JAYASINGHE, G. Y.; SURAPANENI, A.; HETHERINGTON, C. A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. **Waste Management**, v. 38, p.321-335, 2015.

GIBBONS, M. K.; GAGNON, G. A. Adsorption of arsenic from a Nova Scotia groundwater onto water treatment residual solids. **Water Research**, 44, p. 5740–5749, 2010.

GIBBONS, M. K.; GAGNON, G. A. Understanding removal of phosphate or arsenate onto water treatment residual solids. **Journal of Hazardous Materials**, 186, p. 1916–1923, 2011.

GIBBONS, M. K.; MORTULA, M. M.; GAGNON, G. A. Phosphorus adsorption on water treatment residual solids. **Journal of Water Supply: Research and Technology–AQUA**, 58, p. 1–10, 2009.

GUALBERTO, F. F. **Otimização de Processos de Precipitação Química na Remoção de Fósforo de Esgotos Sanitários mediante a Utilização de Sais de Ferro como Coagulante**. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources, **Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HUANG, S. H; CHISWELL, B. Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge. **Water Science Technology**, 42(3 4), 295–300, 2000.

JOST, P. T. **Tratamento de efluentes de curtumes**. Rio de Janeiro: CNI-DAMPI, 1990.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. **Treatment Wetlands**. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, 893 p., 1996.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. **Treatment Wetlands**, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, 952 p., 2008.

- KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. **Adsorption Science & Technology**, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009.
- KIM, J.G., KIM, J.H., MOON, H., CHON, C.; AHN, J.S. Removal capacity of water plant alum sludge for phosphorus in aqueous solution. **Chemical Speciation & Bioavailability**, 14, 67–73, 2003.
- KNAEBEL, K.S. **Adsorbent selection**. Adsorption Research Inc., 2011. Disponível em: <<http://www.adsorption.com/wp-content/uploads/2016/04/AdsorbentSel1B.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2018.
- KORNER, S.; VERMAAT, J. E. The relative importance of Lemna Gibba L., bacteria and algae for the nitrogen and phosphorus removal in duckweed-covered domestic wastewater. **Water Research**, v. 32, p. 3651-3661, 1998.
- KRISHNA, K. C. B.; ARYAL, A.; JANSEN, T. Comparative study of ground water treatment plants sludges to remove phosphorous from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 180, p.17-23, 2016.
- LEAL, K. P. **Avaliação da Idade do Lodo e da Relação C/P na Biorremediação de Esgoto Sanitário em Reator Em Bateladas Sequenciais em Escala Real**. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- LOOSDRECHT, M.C.M.; NIELSEN, P.H.; LOPEZ-VAZQUEZ, C.M.; BRDJANOVIC, D. **Experimental Methods in Wastewater Treatment**. IWA Publishig, 2016.
- MAQBOOL, N.; KHAN, Z.; ASGHAR, A. Reuse of alum sludge for phosphorus removal from municipal wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 28, p.13246-13254, 2015.
- METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 2. ed. New Delhi: Tata Mcgraw-hill Publishing Company Ltda, 1979.
- METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. EUA: McGraw-Hill, 4ª edição, 2005.
- METCALF & EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5 Ed. Tradução: HESPANHOL I, MIERZWA J C. New York: AMGH Editora Ltda, 1980 p., 2015.
- MOHAMMED, W. T.; RASHID, S. A. Phosphorus removal from wastewater using oven-dried alum sludge. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, p.1-11, 2012.
- MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 133 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORTULA, M.; GAGNON, G. A. Phosphorus adsorption and oven dried alum residual solids in fixed bed column experiments. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, n. 6, p.623-628, 2007.

MORTULA, M.; GAGNON, G. A. Phosphorus treatment of secondary municipal effluent using oven-dried alum residual. **Journal of Environmental Science and Health – Part A**, v. 42, p.1685-1691, 2007.

MORTULA, M.; GIBBONS, M.; GAGNON, G. A. Phosphorus adsorption by naturally-occurring materials and industrial by-products. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, n. 2, p.157-164, 2007.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 258 p., 2014.

NGUYEN, N. T. **Adsorption of phosphorus from wastewater onto biochar: batch and fixed-bed column studies**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel de Engenharia) – Departamento de Engenharia Ambiental. Universidade Metropolitana de Ciências Aplicadas, Finlândia: Helsinquia, 2015.

NOWACK, B., STONE, A.T. Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite. **Water Research**. 40, 2201–2209, 2006.

NYENJE, P. M.; FOPPEN, J. W.; UHLENBROOK, S.; KULABAKO, R.; MUWANGA, A. Eutrophication and nutrient release in urban areas of sub-Saharan Africa - A review. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 3, p.447-455, 2010.

O’KELLY, B. C. Landfill disposal of alum water treatment residues: some pertinent geoengineering properties. **Journal of Residuals Science and Technology**, 7 p., 2010.

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

OLIVEIRA, M.; MACHADO, A. V.; NOGUEIRA, R. Phosphorus removal from eutrophic waters with an aluminium hybrid nanocomposite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p.4831-4840, 2012.

PAJOOTAN, E.; ARAMI, M.; MAHMOODI, N. M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 43, p. 282-290, 2012.

PARK, J. H.; JUNG, D. I. Removal of total phosphorus (TP) from municipal wastewater using loess. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p.104-110, 2011.

PARK, W. H.; POLPRASERT, C. Phosphorus adsorption characteristics of oyster shells and alum sludge and their application for nutrient control in constructed wetland system. **Journal of Environmental Science and Health – Part A**, v. 43, n. 5, p.511-517, 2008.

PENA-PEREIRA, F.; CABALEIRO, N.; DE LA CALLE, I.; COSTAS, M.; GIL, S.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Directly suspended droplet microextraction in combination with microvolume UV–vis spectrophotometry for determination of phosphate. **Talanta**, 85, 1100–1104, 2011.

PHILIPPI, L. S.; SEZERINO, P. H. **Aplicação de Sistemas Tipo *Wetlands* no Tratamento de Águas Residuárias: Utilização de filtros plantados com macrófitas**. Florianópolis: Ed. do Autor, 144 p., 2004.

RAZALI, M; ZHAO, Y.; BRUEN, M. Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 3, p.300-306, 2007.

REALI, M. A. P. **Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estações de Tratamento de Água**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: Abes, 250 p., 1999

RUSTIGE, H.; TOMAC, I.; HONER, G. Investigations on phosphorus retention in subsurface flow constructed wetlands. **Water Science Technology**. 48, 67–74, 2003.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTA CATARINA (Estado). Lei nº 14675, de 13 de abril de 2009. **Institui o Código Estadual de Meio Ambiente e dá Outras Providências**.

SEZERINO, P. H.; ROUSSO, B. Z.; PELISSARI, C.; SANTOS, M. O.; FREITAS, M. N.; FECHINE, V. Y.; LOPES, A. M. B. **Cartilha *Wetlands* Constuídos aplicados no tratamento de esgoto sanitário: recomendações para implantação e boas práticas de operação e manutenção**. Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 56 p., 2018.

SANTOS, M. O. **Definição da altura de saturação do maciço filtrante em *wetland* construído vertical empregado no tratamento de esgoto sanitário**. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SEDLAK, R. **Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice**. 2nd Edition, Lewis Publisher, New York, xiii, 224 p., 1991.

SHARPLEY, A. N.; DANIEL, T.; SIMS, T.; LEMUNYON, J.; STEVENS, R.; PARRY R. **USDA Agricultural Research Service, ARS–149**, 1999.

SINGH, N. B., NAGPAL G., AGRAWAL S., RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, 2018.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. **Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos.** Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, 2017.

TUBARIK, M.; KUMBUR, H.; Fresenius Environmental Bull. 14-1105, 2005.

TURNER, T.; WHEELER, R.; STONE, A.; OLIVER, I. Potential Alternative Reuse Pathways for Water Treatment Residuals: Remaining Barriers and Questions – a Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 9, p.227-257, 2019.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e Aplicação para Projetos e Operação.** Universidade Federal da Paraíba, 1999.

VINCENT, G.; SHANG, K.; ZHANG, G.; CHAZARENC, F. Plant growth and nutrient uptake in treatment wetlands for water with low pollutant concentration. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 4, p.1072-1078, 2017.

VOHLA, C.; KOIV, M.; BAVOR, H. J.; CHAZARENC, F.; MANDER, U. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands - A review. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 1, p.70-89, 2011.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 211 p., 1996.

VYMAZAL, J. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. **Ecological Engineering**, v. 35, p. 1-17, 2009.

WANG, D.; LI, X.; YANG, Q.; ZENG, G.; LIAO, D.; ZHANG, J. Biological phosphorus removal in sequencing batch reactor with single-stage oxic process. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5466-5473, 2008.

WEI, C; SONG, X; WANG, Q; HU, Z. Sorption kinetics, isotherms and mechanisms of PFOS on soils with different physicochemical properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.142, p.40–50, 2017.

WHO 2017. **Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition.**

WU, F. C; TSENG, R. L; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p.366-373, 2009.

YANG, Y., TOMLINSON D.; KENNEDY, S.; ZHAO Y. Q. Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 5, p.207-213, 2006.

ZHAO, Y. Q.; BABATUNDE, A. O.; HU, Y. S.; KUMAR, J. L. G.; ZHAO, X. H. Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 1, p.278-283, 2010.

ZHAO, Y., YANG, Y. Extending the use of dewatered alum sludge as a P-trapping material in effluent purification: study on two separate water treatment sludges. **Journal of Environmental Science and Health – Part A**, 45, 1234–1239, 2010.

ZHOU, D.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; GUO, S.; Development of a Fixed Bed Column with Cellulose/Chitin Beads to Remove Heavy-Metal Ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.94, p.684–691, 2004.

APÊNDICE A – Estimativa de Tempo de Serviço e Dimensões da Coluna de Adsorção

O cálculo da estimativa de tempo de serviço e dimensões da coluna de adsorção utilizando lodo de ETA como material adsorvente ($dp < 0,1$ mm) é apresentado abaixo:

- Capacidade total de remoção da coluna:
 - Considerando a capacidade máxima de adsorção do material de 12,49 mg.PO₄³⁻.g⁻¹;
 - Admitindo a utilização de 100 Kg de material para cada coluna (100000 g);

$$q_t = q \cdot m$$

$$q_t = 12,49 \frac{mg}{g} \times 100000g = 1249000 mg$$

- Necessidade de remoção de fósforo apresentada pelo WCVD:
 - Sabendo que o volume a ser tratado diariamente é de 600 L;
 - Concentração média de fosfato efluente igual a 9,0 mg.PO₄³⁻.L⁻¹;
 - Concentração de lançamento permitida pela legislação ambiental no estado de Santa Catarina de 4,0 mg.PO₄³⁻.L⁻¹;

$$Carga = C_{PO_4^{3-}} \cdot Q$$

$$Carga = (9 - 4) \frac{mg}{L} \times 600 \frac{L}{d} = 3000 \frac{mg}{d}$$

- Tempo de serviço:

$$t = \frac{q_t}{Carga}$$

$$t = \frac{1249000 mg}{3000 mg/d} = 416,33 d$$

- Volume da coluna:
 - Utilizando a densidade aparente determinada experimentalmente de 0,86 g.cm⁻³ ou 860 kg.m⁻³;
 - E admitindo-se a utilização de 100 Kg de material adsorvente por coluna;

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V}$$
$$V = \frac{100 \text{ kg}}{860 \text{ kg/m}^3} = 0,12 \text{ m}^3$$

- Dimensões da coluna:
 - Sugerindo uma coluna em formato cilíndrico;
 - E arbitrando-se o raio da coluna em 0,25 m;

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

$$h = \frac{0,12 \text{ m}^3}{\pi \times (0,25 \text{ m})^2} = 0,6 \text{ m}$$