

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

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

* Magali Teresinha Ritter¹
Maria Eliza Nagel Hassemer¹

STUDY OF THE ALUM-SLUDGE ON PHOSPHORUS REMOVAL FROM WASTEWATER PREVIOUSLY TREATED IN THE CONSTRUCTED WETLANDS

Recibido el 20 de marzo de 2020; Aceptado el 18 de septiembre de 2020

Abstract

The present study aimed to evaluate the application of two different particle size of alum-sludge (<0,1 mm and 0.1-0.6mm), as an adsorbent material in the phosphorus removal from wastewaters previously treated in the constructed wetlands. For this, kinetic and isothermal tests were carried out in batch and fixed bed columns. The kinetic tests, performed with an adsorbent dosage of 20 gL⁻¹, and an adsorbate concentration of 12.5 mgPO₄³⁻L⁻¹, resulted in a superior removal for the sludge of smaller particle size, reaching 90% efficiency, and equilibrium concentration of 1.2 mgPO₄³⁻L⁻¹. The isothermal tests, conducted with different masses of adsorbent (0.5; 0.75; 1.0; 1.5; 2.0 and 3.0 g) achieve the maximum adsorption capacities of 1.36 and 1.33 mgPO₄³⁻L⁻¹ for fine sludge and coarse sludge, respectively. The fixed bed columns showed high adsorption capacities, for the different flows 5.0 and 2.0 mLmin⁻¹, reaching between 0.76-3.65 mgPO₄³⁻g⁻¹ for the coarse sludge and 8.73-12.49 mgPO₄³⁻g⁻¹ for the finer sludge. This results show that smaller particle size resulted in a better adsorption process, leading to a faster removal of the dissolved phosphorus, and also to a lower equilibrium concentration. Thus, the use of alum-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 treatment water plants.

Keywords: adsorption, alum-sludge, constructed wetlands, phosphorus removal, wastewater treatment.

¹ Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

* *Autor Correspondente:* Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Endereço: Campus Universitário UFSC/CTC, Laboratório de Reuso de Águas. Bairro Trindade – CEP: 88040-900. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. Email: magali.ritter@posgrad.ufsc.br

Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar a aplicação de duas diferentes granulometrias de lodo provenientes de Estação de Tratamento de Água (ETA) rico em alumínio (lodo fino com partículas de diâmetro inferior a 0.1mm e lodo grosso com partículas de diâmetro entre 0.1 e 0.6mm), como material adsorvente na remoção de fosfatos de efluentes previamente tratados em wetlands construídos. Para isso, foram realizados ensaios cinéticos e isotérmicos em batelada e colunas de leito fixo. Os ensaios cinéticos, realizados com dosagem de adsorvente de 20 g.L⁻¹, e concentração de adsorvato de 12.5 mgPO₄³⁻L⁻¹, resultaram em uma remoção superior para o lodo de menor granulometria, atingindo 90% de eficiência e uma concentração de equilíbrio de 1.2 mgPO₄³⁻L⁻¹. Os ensaios isotérmicos, conduzidos com diferentes massas de adsorvente (0.5; 0.75; 1.0; 1.5; 2.0 e 3.0 g) alcançaram as capacidades máximas de adsorção de 1.36 e 1.33 mgPO₄³⁻g⁻¹ para o lodo fino e lodo grosso, respectivamente. As colunas de leito fixo apresentaram elevadas capacidades de adsorção, para os diferentes fluxos 5.0 e 2.0 mL.min⁻¹, alcançando entre 0.76-3.65 mgPO₄³⁻g⁻¹ para o lodo grosso e 8.73-12.49 mgPO₄³⁻g⁻¹, para o lodo mais fino. 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 tratamento de efluentes, mas também uma opção de gestão efetiva desse resíduo nas estações de tratamento de água.

Palavras chave: adsorção, lodo de alumínio, wetlands construídos, remoção de fósforo, tratamento de efluentes.

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.

Dentre as tecnologias de tratamento, a adsorção é um dos métodos mais eficientes na remoção de diversos contaminantes da água e dos efluentes, podendo atuar no polimento dos efluentes tratados nos wetlands construídos. Os benefícios da adsorção são a elevada eficiência, a

simplicidade operacional, a disponibilidade de diferentes adsorventes e o baixo custo (Park e Jung, 2011).

Dentre os materiais adsorventes alternativos, o lodo proveniente de Estação de Tratamento de Água (ETA) contendo alumínio têm se mostrado como um adsorvente de baixo custo, e promissor para a remoção de fósforo de efluentes. Trata-se de um subproduto amplamente gerado nas plantas de tratamento de água que utilizam sais de alumínio como agentes de coagulação, sendo facilmente disponível em cidades e regiões metropolitanas que utilizam águas superficiais como fontes de água potável (Babatunde e 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.

Ainda que existam diversos trabalhos voltados para a remoção de fósforo de efluentes utilizando o lodo de ETA como material adsorvente, poucas pesquisas foram desenvolvidas empregando o efluente real proveniente de um *wetland* construído, como é o caso desse estudo. Cabe ressaltar que, embora os wetlands construídos tenham sido reportados como uma tecnologia ambiental e economicamente viável no tratamento de efluentes, a sua *performance* de remoção de fósforo é limitada e insuficiente para atender as exigências legais e ambientais com relação ao lançamento, sendo necessária a combinação com outras técnicas, como a adsorção.

Metodologia

Efluente utilizado nos experimentos

Para os ensaios cinéticos e de isoterma 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 mgPO_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, projetada e implantada pelo Grupo de Estudos em Saneamento Descentralizado – GESAD, construída em escala real na Universidade Federal de Santa Catarina. O efluente foi coletado do *wetland* construído na modalidade vertical descendente.

Material adsorvente

O lodo utilizado nos experimentos foi fornecido pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento – CASAN, proveniente de duas diferentes plantas de tratamento, uma que utiliza como agente coagulante o sulfato de alumínio, e outra que utiliza o policloreto de alumínio (PAC), sendo 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 0.1 e 0.6 mm de diâmetro, chamadas de lodo grosso, e outra com partículas de diâmetro inferior a 0.1 mm, o lodo fino, sendo armazenado em recipientes de vidro herméticos até a sua utilização.

A Figura 1 mostra o lodo em seu estado bruto, conforme coletado nas ETAs e após a sua desidratação sendo macerado com o pistilo e almofariz de ágata.



Figura 1. Lodo úmido à esquerda e lodo seco em proceso de trituração à direita.

Estudos cinéticos de adsorção

Utilizando como base os estudos de Maqbool, Khan e Asghar (2015), para os experimentos cinéticos, foram colocados 100 mL da solução de fosfato 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 e com os pH 4 e pH 7.5, sendo o ajuste realizado com auxílio dos reagentes NaOH e H₂SO₄ 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, a fim de avaliar a influência do tamanho das partículas no processo da adsorção.

Foram definidos intervalos temporais 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 $12.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 *wetland* construído vertical descendente.

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 ($\lambda = 490\ \text{nm}$).

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. A Equação 1 representa o modelo de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Equação (1)}$$

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 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 2.

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

Onde

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

Através da plotagem dos gráficos na forma das equações em suas formas 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 é apresentada pela Equação 3.

$$q_t = K_d \cdot t^{0.5} + C \quad \text{Equação (3)}$$

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}).

Estudos isotérmicos de adsorção

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, $12.5 \text{ mg PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$.

Para esse estudo, optou-se por variar as massas de adsorvente e manter constante a concentração do adsorvato, de modo a observar se diferentes dosagens de adsorvente levam a remoções adicionais do adsorvato.

Os resultados 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. A equação de Langmuir é representada pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação (4)}$$

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}).

Já a Equação de Freundlich é apresentada pela Equação 5.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação (5)}$$

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 ($\text{mg}^{-1-(1/n)}.\text{g}^{-1}.\text{L}^{1/n}$).

Ensaio 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 e 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 2 apresenta um exemplo de uma curva de ruptura.

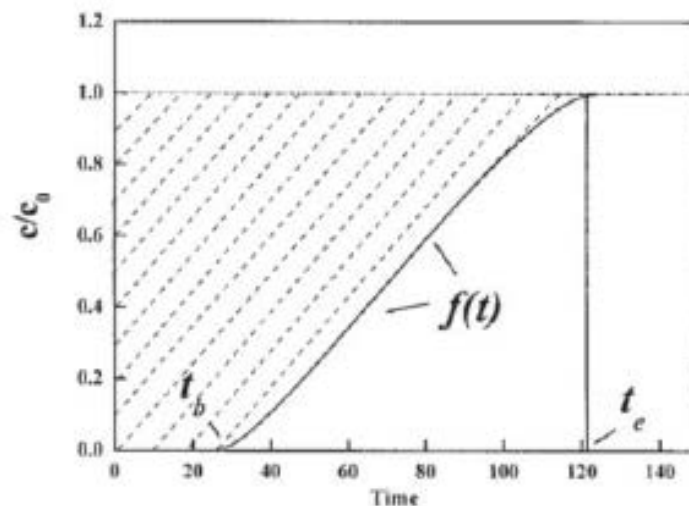


Figura 2. Modelo de curva de ruptura em ensaios de coluna de adsorção. Fonte: Zhou *et al.*, 2004.

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 (Nascimento *et al.*, 2014). Assim, com base nos dados experimentais, pode ser calculada a quantidade máxima adsorvida de fósforo pelo lodo de ETA (Equação 6).

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

Equação (6)

Onde

Q: fluxo ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$);

C_0 : concentração de fósforo no afluente ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$);

m: massa de lodo (g);

$(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t)dt)$: área tracejada da Figura 2;

t_b : tempo de avanço (min);

t_e : tempo de saturação (min).

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 3.



Figura 3. Sistema de bancada de fluxo contínuo em coluna preenchida com lodo de ETA.

Os experimentos para a remoção de fósforo do efluente real proveniente da saída do *wetland* construído vertical descendente 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 1.

Tabela 1. Parâmetros físicos das colunas de leito fixo para as duas diferentes granulometrias do adsorvente.

Propriedades	Lodo fino	Lodo grosso
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
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
Volume de partículas (cm ³)	17.98	14.32

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).

Resultados

O resultado dos ensaios cinéticos preliminares, realizados com dois diferentes tipos de lodo (PAC e sulfato de alumínio) e em pH 4 e 7.5 é apresentado na Figura 4.

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 significativas entre os dois pH avaliados.

Esse fato, possivelmente, está relacionado com a presença de polímeros que são utilizados juntamente com o agente coagulante na planta de tratamento de água da qual o lodo foi coletado. O estudo realizado por Chao (2006) demonstrou que para a maioria dos ensaios realizados sem a presença de polímeros, o pH mais baixo mostrou-se mais eficiente para a remoção de fósforo, enquanto que com o polímero, o pH ótimo ficou em torno de 7.

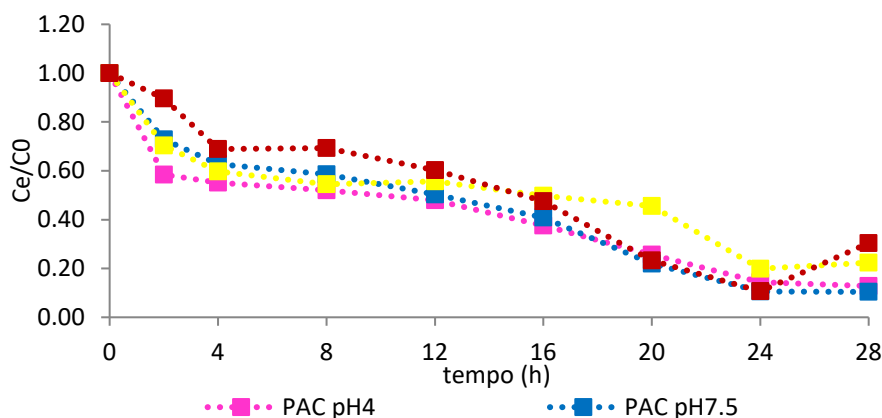


Figura 4. Cinética de adsorção de fosfato em lodos contendo diferentes coagulantes (PAC e sulfato de alumínio) e em pH 4 e 7.5.

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 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 subsequentes 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 efluentes antes do seu lançamento em cursos d'água (CONAMA, 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 5 é apresentado o resultado dos ensaios cinético das duas diferentes granulometrias de lodo à base de PAC.

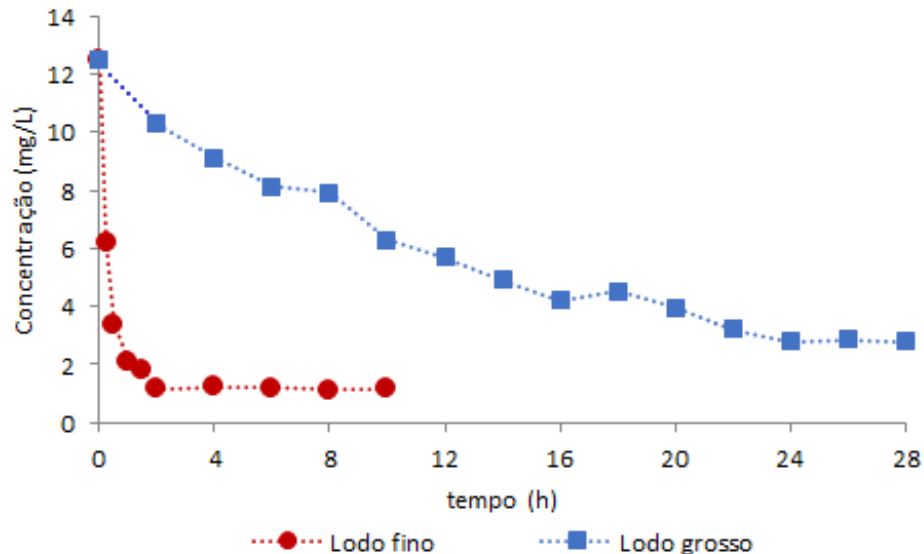


Figura 5. Cinética de adsorção de fosfato em lodo à base de PAC, nas duas diferentes granulometrias.

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 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 mg.L^{-1} .

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 $\log(q_e - qt)$ versus t , (t/qt) versus t e qt versus $t^{0.5}$ para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente, representada na Figura 6.

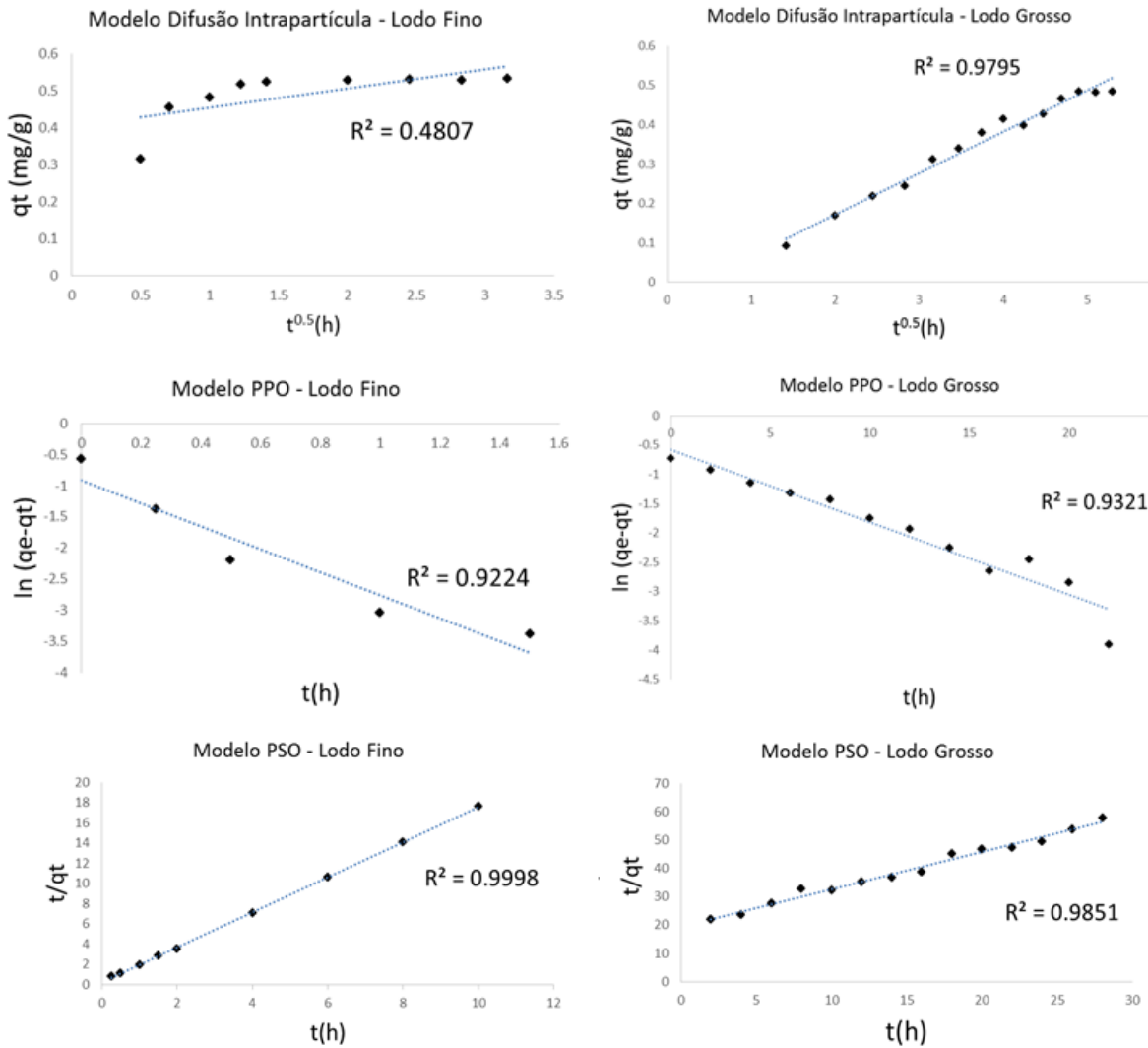


Figura 6. Gráficos dos parâmetros de difusão intrapartícula, pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para o lodo fino à esquerda, e para o lodo grosso à direita.

Através da análise da Figura 6 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 2 são apresentados os parâmetros calculados a partir dos modelos cinéticos linearizados.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação.

Modelos Cinéticos	Equação	Parâmetros Lodo Fino		
PPO	$\frac{dq_t}{dt} = 1.86(0.40 - q_t)$	K_1	q_e	R^2
		1.86	0.40	0.92
PSO	$\frac{dq_t}{dt} = 14.22(0.58 - q_t)^2$	K_2	q_e	R^2
		14.22	0.58	0.99
Difusão Intrapartícula	$q_t = 0.05t^{0.5} + 0.40$	K_d	C	R^2
		0.05	0.40	0.48
Parâmetros Lodo Grosso				
PPO	$\frac{dq_t}{dt} = 0.12(0.55 - q_t)$	K_1	q_e	R^2
		0.12	0.55	0.93
PSO	$\frac{dq_t}{dt} = 0.09(0.76 - q_t)^2$	K_2	q_e	R^2
		0.09	0.76	0.99
Difusão Intrapartícula	$q_t = 0.10t^{0.5} - 0.04$	K_d	C	R^2
		0.10	-0.04	0.98

Como é possível observar na Figura 7, para o lodo fino, o modelo linear que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de pseudo-segunda ordem. De acordo com Ho e Mckay (1999), os processos de adsorção que seguem esse modelo apresentam como característica a quimiossorção como etapa limitante.

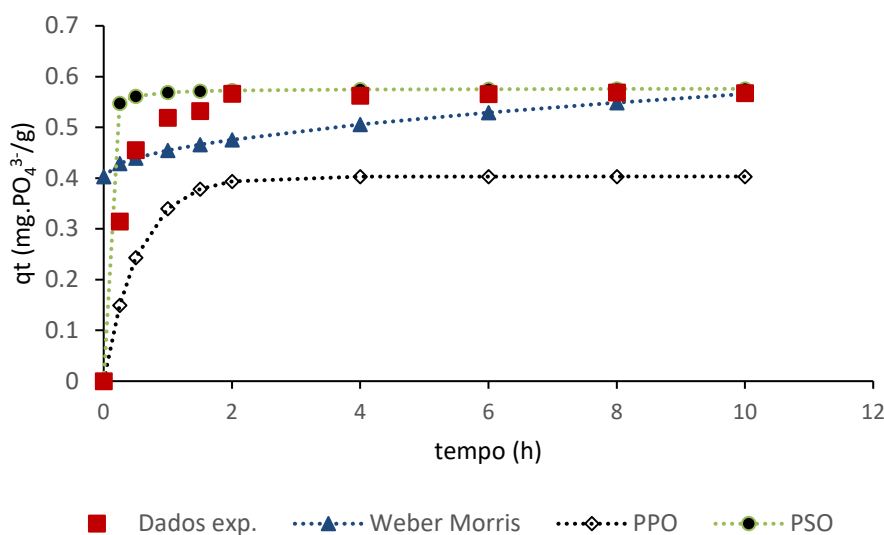


Figura 7. Comparação entre os modelos cinéticos e os dados experimentais obtidos para o lodo fino.

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.

Com relação ao lodo grosso, como pode ser observado na Figura 8, tanto o modelo linear de PPO quanto o modelo de difusão intrapartícula não responderam bem aos resultados experimentais, apresentando valores teóricos divergentes com relação aos valores experimentais, apesar da correlação linear R^2 de 0.9321 e 0.9795, respectivamente.

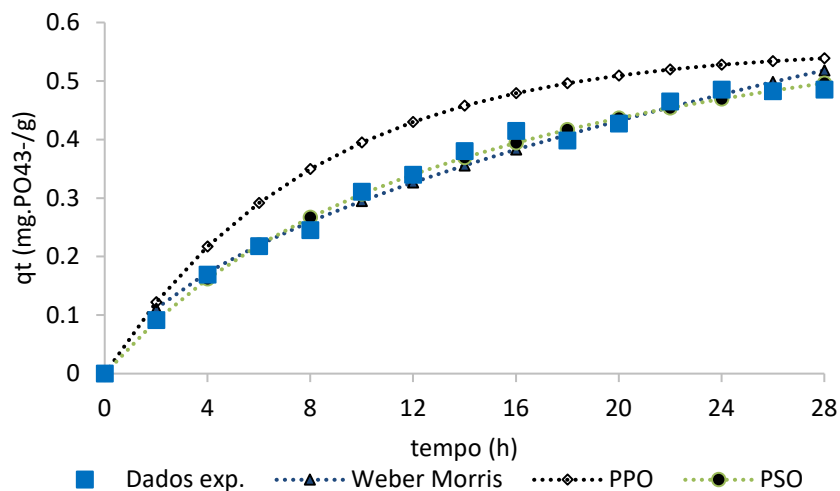


Figura 8. Comparação entre os modelos cinéticos e os dados experimentais obtidos para o lodo grosso.

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.

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 9. 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.

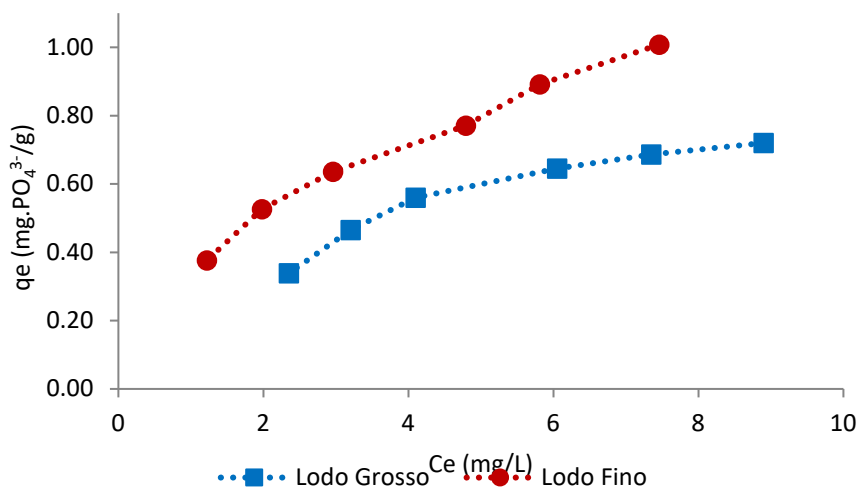


Figura 9. Isotermas de adsorção obtidas com base nos dados experimentais para ambas as granulometrias.

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 10. A Tabela 3 apresenta os parâmetros calculados através da linearização das equações de Langmuir e Freundlich.

O lodo fino apresentou um coeficiente de correlação R^2 de 0.9920 para a isoterma de Freundlich e de 0.9942 para a de Langmuir, enquanto para o lodo grosso, o coeficiente R^2 foi de 0.9305 e 0.9627 para Freundlich e Langmuir, respectivamente. Com base nesses resultados, pode-se inferir que o modelo de isoterma de Langmuir é mais apropriado em relação ao de Freundlich para descrever o comportamento da adsorção do fósforo para ambas as granulometrias de lodo avaliadas.

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

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}), determinada com base no modelo de Langmuir, foi de $1.36 \text{ mg.PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ para o lodo fino e de $1.33 \text{ mg.PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ para o lodo grosso.

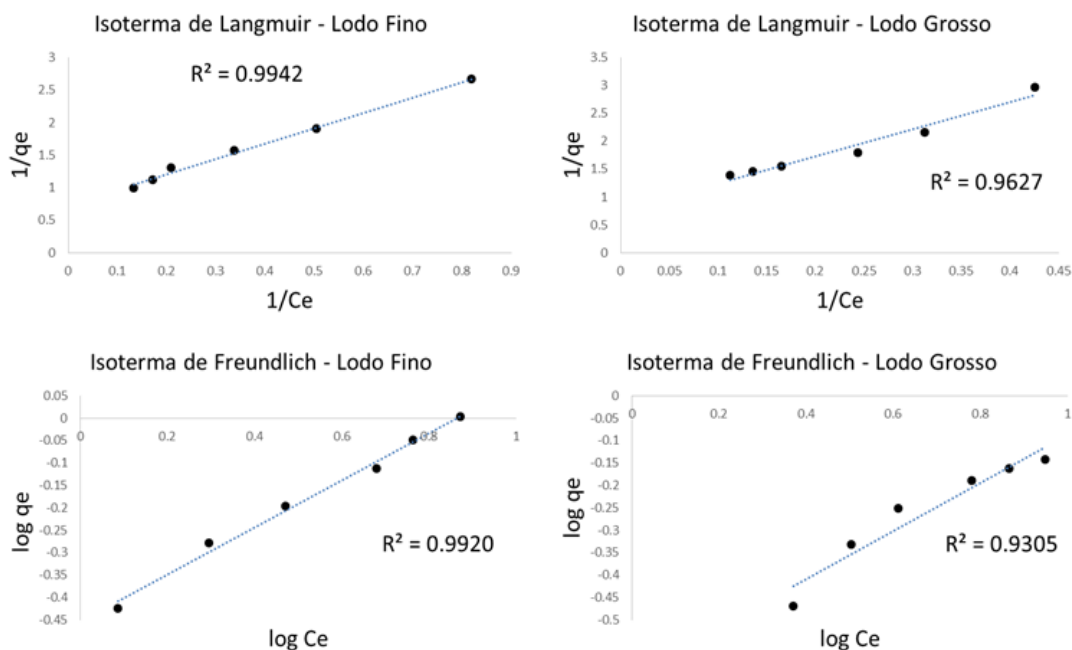


Figura 10. Gráficos dos parâmetros de Langmuir e Freundlich para o lodo fino à esquerda, e para o lodo grosso à direita.

Tabela 3. Parâmetros para as Isothermas de Langmuir e Freundlich.

Modelos Isothermas	Equação	Parâmetros Lodo Fino		
Langmuir	$q_e = \frac{0.425C_e}{1 + 0.313C_e}$	q_{max}	K_L	R^2
		1.36	0.31	0.99
Freundlich	$q_e = 0.351C_e^{0.525}$	K_F	n	R^2
		0.35	1.90	0.99
Parâmetros Lodo Grosso				
Langmuir	$q_e = \frac{0.2057C_e}{1 + 0.1544C_e}$	q_{max}	K_L	R^2
		1.33	0.15	0.96
Freundlich	$q_e = 0.237C_e^{0.540}$	K_F	n	R^2
		0.24	1.85	0.93

As capacidades máximas de adsorção obtidas apresentam concordância com os resultados encontrados por Huang e Criswell (2000) que reportaram uma adsorção de fosfato entre 0.30-0.33 mg.g^{-1} e por Yang *et al.* (2006) que alcançaram entre 0.70-3.50 mg.g^{-1} de remoção. Mortula, Gibbons e Gagnon (2007), Gibbons, Mortula e Gagnon (2009), Gibbons e Gagnon (2010) e Maqbool, Khan e Asghar (2015) também obtiveram resultados semelhantes, de 0.67 mg.g^{-1} , 1.03-1.11 mg.g^{-1} , 0.89-1.59 mg.g^{-1} e 1.58 mg.g^{-1} , respectivamente.

Entretanto, outros autores como Kim *et al.* (2003), por exemplo, obtiveram uma capacidade muito superior de adsorção de 25 mg.P.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.

Nas Figuras 11 e 12 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. 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.

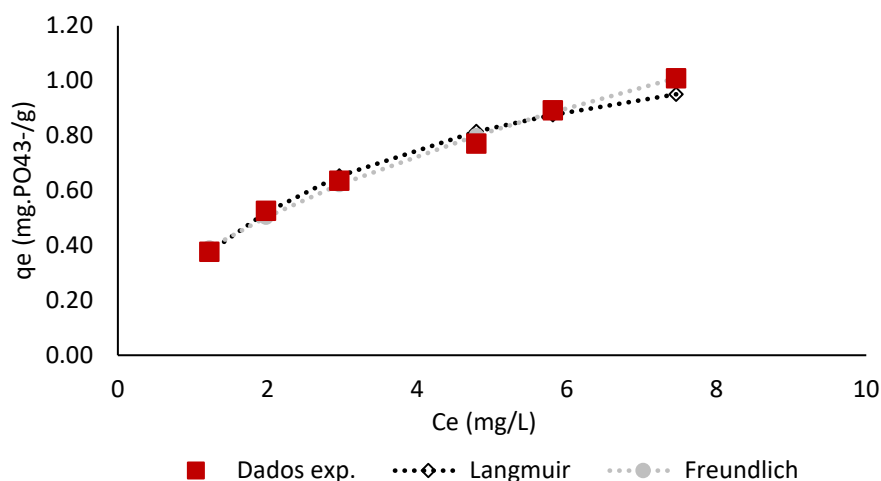


Figura 10. Comparação das isotermas de adsorção lineares com a isoterma experimental para o lodo fino.

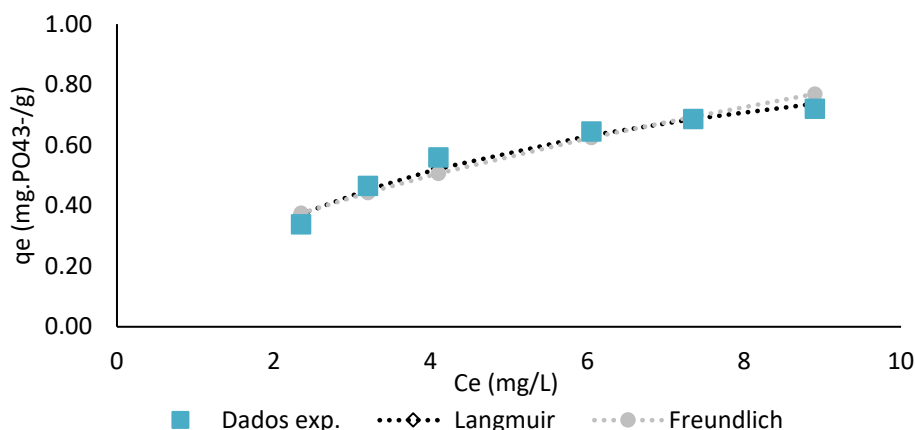


Figura 11. Comparação das isotermas de adsorção lineares com a isoterma experimental para o lodo grosso.

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 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 4.

Tabela 4. Tempos de Detenção Hidráulica – TDH observados nos sistemas de coluna, nas diferentes vazões para o lodo fino e para o lodo grosso.

Parâmetro	Lodo fino	Lodo fino	Lodo grosso	Lodo grosso
Vazão (mL.min^{-1})	2.0	5.0	2.0	5.0
Carga hidráulica ($\text{mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	1.77	4.42	1.77	4.42
TDH (min)	36.23	14.49	38.06	15.22

Os resultados expressos 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 mL.min^{-1} (Figura 13) e para o lodo grosso, nas mesmas vazões (Figura 14).

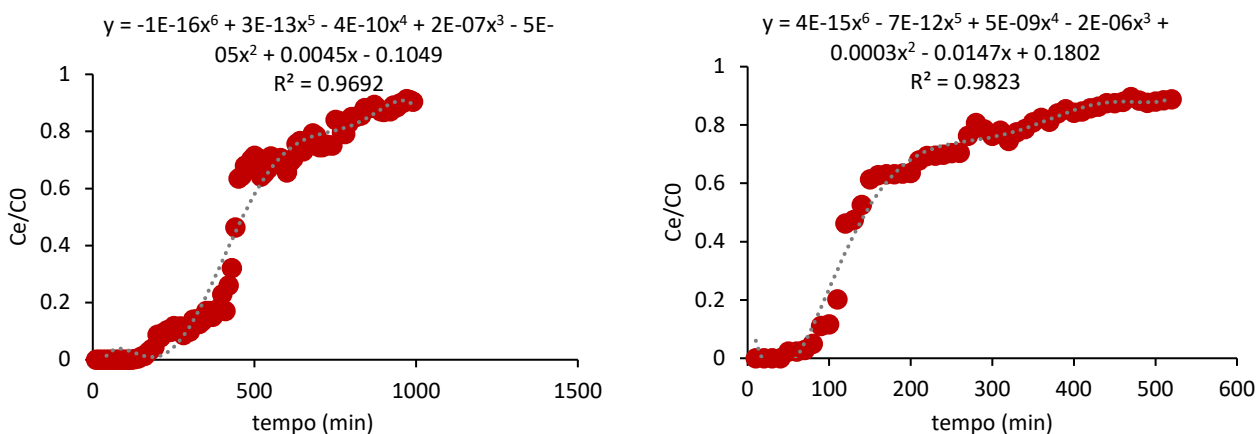


Figura 12. Curvas de ruptura do adsorvente caracterizado pelas partículas menores, o lodo fino, na vazão de 2.0 mL.min⁻¹ à esquerda, e de 5.0 mL.min⁻¹ à direita.

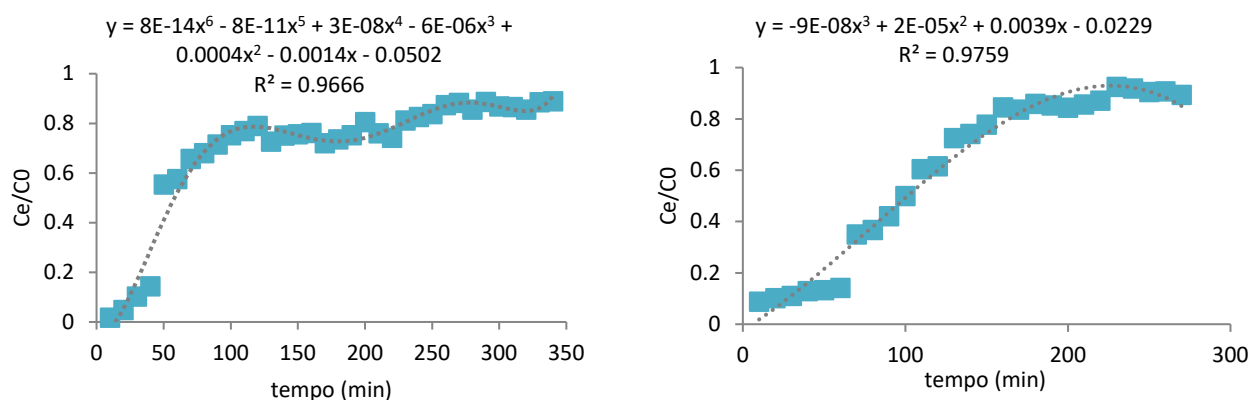


Figura 13. Curvas de ruptura do adsorvente caracterizado pelas partículas maiores, o lodo grosso, na vazão de 2.0 mL.min⁻¹ à esquerda, e de 5,0 mL.min⁻¹ à direita.

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. Para uma melhor visualização dos resultados, estão reunidos an Tabela 5 os dados experimentais e parâmetros calculados para os quatro experimentos de adsorção em colunas.

Tabela 5. Parâmetros calculados para os experimentos de adsorção em colunas de leito fixo.

Parâmetro	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
q (mg.g ⁻¹)	12.49	8.73	3.65	0.76

É possível observar na Tabela 5 que a quantidade máxima adsorvida (q) pelo lodo grosso, calculada pela Equação 6 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.

Nas condições avaliadas, o lodo de maior granulometria apresentou uma completa remoção de fósforo nos primeiros 20 minutos 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 inicial, diminuindo gradativamente até a saturação da coluna com o tempo de 230 minutos para a vazão de 5.0 mL.min⁻¹ e 290 minutos para a vazão 2.0 mL.min⁻¹.

O lodo fino, por sua vez, 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). O ponto de ruptura para esse material, 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.

Esses resultados evidenciam a aplicabilidade do lodo de ETA 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.

Além disso, estudos conduzidos por Kim *et al.* (2003) e Razali, Zhao e Bruen (2007), evidenciam a eficiência dessa técnica também em reatores de maior escala, uma vez que alcançaram resultados muito satisfatórios utilizando colunas com diâmetro três e cinco vezes maior, respectivamente. E

ainda, o lodo de ETA tem sido utilizado com sucesso por diversos pesquisadores como material filtrante nos sistemas de wetlands construídos em substituição aos materiais comumente empregados para aumentar a eficiência de remoção de fósforo (Zhao *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011).

Conclusões

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

Os ensaios cinéticos atingiram 90% de eficiência e uma concentração de equilíbrio de $1.2 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$. Através dos ensaios isotérmicos foram alcançadas as capacidades máximas de adsorção de 1.36 e $1.33 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ g}^{-1}$ para o lodo fino e lodo grosso, respectivamente. As colunas de leito fixo também apresentaram elevadas capacidades de adsorção, para os diferentes fluxos 5.0 e $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a que foram submetidas, alcançando entre 0.76 - $3.65 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ g}^{-1}$ para o lodo grosso e 8.73 - $12.49 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ g}^{-1}$, para o lodo mais fino.

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

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina – FAPESC.

Referências bibliográficas

- APHA, American Public Health Association (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed. Washington.
- Babatunde, A. O., Zhao, Y. Q. (2010) Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **184**(1-3), 746-752. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.102>
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente (2011) Resolução 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, Brasília, 9 pp.
- Chao, I. R. S. (2006) *Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água*, Dissertação (Mestrado em Engenharia), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160 pp.

- Charumathi, D., Das, N. (2012) Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*, *Desalination*, **285**, 22-30. doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.023>
- Choi, J., Chung, J., Lee, W., Kim, J. O. (2016) Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **34**, 198-203. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.008>
- Gibbons, M. K., Gagnon, G.A. (2010) Adsorption of arsenic from a Nova Scotia groundwater onto water treatment residual solids, *Water Research*, **44**(19), 5740–5749. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.050>
- Gibbons, M. K., Mortula, M.M., Gagnon, G. A. (2009) Phosphorus adsorption on water treatment residual solids, *Journal of Water Supply: Research and Technology–AQUA*, **58**(1), 1–10. doi: <https://doi.org/10.2166/aqua.2009.017>
- Ho, Y. S., McKay, G. (1999) A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith, *Resources, Conservation and Recycling*, **25**, 171-193. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00053-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00053-6)
- Huang, S. H., Chiswell, B. (2000) Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge, *Water Science Technology*, **42**(3-4), 295–300. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0394>
- Kim, J. G., Kim, J. H., Moon, H., Chon, C.; Ahn, J. S. (2003) Removal capacity of water plant alum sludge for phosphorus in aqueous solution, *Chemical Speciation & Bioavailability*, **14**, 67–73. doi: <https://doi.org/10.3184/095422902782775344>
- Krishna, K. C. B., Aryal, A., Jansen, T. (2016) Comparative study of ground water treatment plants sludges to remove phosphorous from wastewater, *Journal of Environmental Management*, **180**, 17-23. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.006>
- Maqbool, N., Khan, Z., Asghar, A. (2015) Reuse of alum sludge for phosphorus removal from municipal wastewater, *Desalination and Water Treatment*, **57**(28), 13246-13254. doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1055806>
- Mohammed, W. T., Rashid, S. A. (2012) Phosphorus removal from wastewater using oven-dried alum sludge, *International Journal of Chemical Engineering*, **2012**, 1-11. doi: <https://doi.org/10.1155/2012/125296>
- Mortula, M., Gibbons, M., Gagnon, G. A. (2007) Phosphorus adsorption by naturally-occurring materials and industrial by-products, *Journal of Environmental Engineering and Science*, **6**(2), 157-164. doi: <https://doi.org/10.1139/S06-042>
- Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., Raulino, G. S. C. (2014) *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*, Imprensa Universitária, Fortaleza, 258 pp.
- Park, J. H., Jung, D. I. (2011) Removal of total phosphorus (TP) from municipal wastewater using loess, *Desalination*, **269**(1-3), 104-110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.048>
- Razali, M., Zhao, Y., Bruen, M. (2007) Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, **55**(3), 300-306. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.004>
- Sharpley, A. N., Daniel, T., Sims, T., Lemunyon, J., Stevens, R., Parry R. (1999) *Agricultural phosphorus and eutrophication*. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, ARS-149, Washington, 42 pp.
- Yang, Y., Tomlinson, D., Kennedy, S., Zhao, Y. Q. (2006) Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal, *Water Science and Technology*, **54**(5), 207-213. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2006.564>
- Yang, Y., Zhao, Y. Q., Wang, S. P., Guo, X. C., Ren, Y. X., Wang, L., Wang, X. C. A. (2011) Promising approach of reject water treatment using a tidal flow constructed wetland system employing alum sludge as main substrate, *Water Science Technology*, **63**(10), 2367–2373. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2011.575>
- Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., Hu, Y. S., Kumar, J. L. G., Zhao, X. H. (2011) Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment, *Process Biochemistry*, **46**(1), 278-283. doi: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.08.023>