

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM QUÍMICA AMBIENTAL

PAULA VIEIRA DA ROCHA

**WETLAND NÃO-PLANTADA DE FLUXO VERTICAL COM LEITO DE
AREIA E CONCHAS DE OSTRA COMO PÓS-TRATAMENTO DE
EFLUENTES PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2011

PAULA VIEIRA DA ROCHA

**WETLAND NÃO-PLANTADA DE FLUXO VERTICAL COM LEITO DE
AREIA E CONCHAS DE OSTRA COMO PÓS-TRATAMENTO DE
EFLUENTES PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

Coorientadora: Prof^a Tamara Simone van Kaick

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

PAULA VIEIRA DA ROCHA

WETLAND NÃO-PLANTADA DE FLUXO VERTICAL COM LEITO DE AREIA E CONCHAS DE OSTRA COMO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM QUÍMICA AMBIENTAL do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADA** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. MARLENE SOARES
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF. DR. MARCELO REAL PRADO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientador – PROF. DR. JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 24 de novembro de 2011.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus que sempre me ilumina, e às pessoas que Ele colocou em minha vida para me guiar e apoiar durante o desenvolvimento deste trabalho:

À minha mãe querida, Tereza Vieira da Rocha, por todo o cuidado e atenção que tem dedicado incondicionalmente, pelas palavras sábias e carinhosas que me confortam em todos os momentos e pelos lanchinhos preparados com tanto amor.

Ao meu pai, Luiz Antônio da Rocha Neto, por estar sempre pronto a ajudar, me acompanhando sempre que precisei, apoiando minhas decisões sem hesitar e por preparar ótimas berinjelas.

À minha irmã, Letícia Vieira da Rocha, que acreditou em mim mais do que eu mesma, por sua compreensão e ajuda.

A Elias Tomio Kazama, meu amor, amigo, confidente e parceiro de todas horas, por seu carinho, pelas inúmeras caronas, pelos abraços nas horas certas, pela paciência, por dizer não quando necessário, por dizer sim, por dizer eu te amo e sempre me surpreender.

Aos meus tios e tias, Sônia Angelina Romano, Odila Veloso dos Santos, Paulo Vieira dos Santos, Maria Vieira de Souza e Eliezer de Souza, por me acompanharem com carinho desde pequena e incentivarem sempre os meus estudos.

Aos meus amigos, Gustavo Gapski Yamamoto, Gabriel Gapski Yamamoto, Diego Tsutsumi, Danilo Hatori, pela amizade incondicional, por churrascos, pela música e pela diversão constante.

À Amanda Mazurok, cujos conselhos não me deixaram desistir de concluir este trabalho neste semestre.

À Angela Ortigara, que plantou a semente da idéia desse trabalho em minha mente.

Ao professor Júlio César Rodrigues de Azevedo e à sua esposa Roseli, pela ajuda e orientação, amizade, apoio e confiança depositada neste trabalho.

Aos meus amigos e colegas do LEAQUA, Fernanda Dittmar Cardoso, Alessandra Honjo Ide, Mauricius Marques dos Santos, Rafael Kramer, pela grande ajuda com análises e coletas, pelo empréstimo de luvas, pela companhia em lanches e almoços e pela amizade.

À Célia Regina Gapski Yamamoto, pelos conselhos dados e pelo carinho de sempre.

À professora Tamara Simone van Kaick, pela coorientação deste trabalho.

À Olga Regina Gauza, que gentilmente cedeu o espaço para o trabalho.

Ao Sítio Sambaqui, pelo fornecimento das conchas de ostra.

*“We ourselves feel that what we are doing is
just a drop in the ocean. But the ocean would
be less because of that missing drop.”
(Madre Teresa de Calcutá)*

RESUMO

ROCHA, Paula Vieira da. *Wetland* não-plantada de fluxo vertical com leito de areia e conchas de ostra como pós-tratamento de efluentes para remoção de fósforo. 2011. 60f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

As *wetlands* construídas de fluxo vertical têm se tornado uma escolha de tratamento comum para efluentes urbanos nos últimos anos, sendo que a composição do material do leito é de importância fundamental na eficiência de depuração. Dentre os vários materiais já estudados, as conchas de ostra apresentam-se com grande potencial de remoção de fósforo. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a potencialidade de remoção de fósforo de sistemas *wetland* não-plantados de fluxo vertical com leito de areia e conchas de ostra. As capacidades adsorptivas de amostras de areia contendo porcentagens em massa variadas de conchas de ostra foram determinadas através de ensaios com solução padrão de fósforo de 50 mg/L, aplicando-se os resultados na isoterma de Langmuir. As capacidades obtidas para 0%, 25% e 50% de conchas de ostra foram respectivamente 91,74; 185,18 e 357,14 mg P/kg. O material com 50% em massa de conchas de ostra foi avaliado em ensaio de adsorção com efluente da ETE Atuba Sul, sendo obtida a capacidade adsorptiva igual a 134 mg P/kg. Foram também avaliadas duas colunas *wetland* de fluxo vertical com leito constituído por 50% de areia e 50% de conchas de ostra em massa. As colunas C2 e C4 foram submetidas a três ciclos de batelada com aplicação de 6,5 L de efluente da ETE em cada ciclo. As porcentagens de remoção variaram de batelada para batelada, de 6,9% a 72,3%. Na avaliação em regime de semibatelada com carga inicial de 6,5 L, a coluna C2 que operou com vazão inicial de 4,1 mL/s, obteve em média uma remoção de 90,8%. Já a coluna C4, que operou com vazão inicial de 1,9 mL/s obteve 96,3%. Durante a operação foi verificada a presença de bolhas de ar nas colunas. A análise granulométrica do material do leito permitiu a determinação do coeficiente de uniformidade (d_{60}/d_{10}) de 4,7, apontando tendência à problemas no fluxo hidráulico e entupimento.

Palavras-chave: *Wetland*. Tratamento de efluentes. Remoção de fósforo. Conchas de ostra.

ABSTRACT

ROCHA, Paula Vieira da. *Wetland* não-plantada de fluxo vertical com leito de areia e conchas de ostra como pós-tratamento de efluentes para remoção de fósforo. 2011. 60f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

The vertical flow constructed wetlands have become a common wastewater treatment choice in the last years, and the filter material's composition is primordial when considering depuration efficiency. Among several materials that have been studied, oyster shells have great potential for phosphorus removal. This study aimed to evaluate the potential of phosphorus removal of unplanted vertical flow wetlands with oyster shell and sand as filter media. The adsorption capacity of sand samples containing different percentages of oyster were determined by adsorption tests using 50 mg P/L standard solution and applying the results in the Langmuir's isotherm. The capacities obtained for 0%, 25% and 50% of oyster shells were respectively 91.74, 185.18 and 357.14 mg P/kg. The material containing 50% mass of oyster shells was evaluated in adsorption tests using effluent belonging to ETE Atuba Sul, the adsorptive capacity obtained was equal to 134 mg P/kg. Two vertical flow wetlands with filter media consisting of 50% of oyster shell and 50% sand as filter media were assessed. The columns C2 and C4 were subjected to three cycles of batch application with 6.5 L load of effluent from the ETE in each cycle. The removal percentages varied from batch to batch, from 6.9% to 72.3%. In the evaluation semi-batch system with initial load of 6.5 L, C2 with initial flow of 4.1 mL/s, achieved an average removal of 90.8% while C4 which operated with initial flow of 1.9 mL/s achieved 96.3%. During the operation was verified the presence of air bubbles in the columns. The particle size analysis of the bed material allowed to set the uniformity coefficient (d_{60}/d_{10}). The value of 4.7, pointed to the trend in hydraulic flow problems and clogging.

Key words: *Wetland*. Wastewater treatment. Phosphorus removal. Oyster shell.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Padrões de qualidade de água doce (CONAMA 357/05).....	15
Quadro 2 -	Formas predominantes de fósforo dissolvido e insolúvel em águas naturais, adaptado de Mitsch, 2000.	16
Quadro 3 –	Comprimentos das camadas de leitos estudados nos últimos anos. ..	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Resultados do ensaio de adsorção com solução padrão de fósforo de 50 mg p/l.....	30
Tabela 2 –	Resultados do ensaio de adsorção com efluente da ETE Atuba Sul e parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.	36
Tabela 3 –	Resultados da determinação do teor de cálcio presente nas conchas de ostra.	39
Tabela 4 –	Concentrações de $P-PO_4^{3-}$ (mg/l) na amostra empregada na alimentação (F), concentrações médias de saída e porcentagem de remoção dos ciclos de batelada nas colunas 2 e 4.....	41
Tabela 5 –	Concentrações de saída, vazões de saída, eficiências de remoção e parâmetros da eq. 6.7 em função do tempo, para o regime de semibatelada.	45
Tabela 6 –	Eficiências de remoção de fósforo em sistemas utilizando conchas de ostra nos últimos anos.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esboço do sistema de wetlands construídas das colunas C2 e C4, onde em T_{ij} i é o índice da coluna e j é o índice da altura da torneira. O reservatório é representado por R e o tanque de coleta dos efluentes por E.	22
Figura 2 – Variação da concentração de ortofosfato, nos três testes realizados, em função do tempo.	29
Figura 3 – Isotermas de Langmuir para adsorção de solução padrão de fósforo em adsorventes constituídos por areia e conchas de ostra.	32
Figura 4 – Distribuição granulométrica do material de recheio das wetlands.	33
Figura 5 – Fração acumulada de material de recheio em função do diâmetro das partículas.	34
Figura 6 – Variação da concentração de ortofosfato no efluente ao longo do tempo	35
Figura 7 – Isoterma de Langmuir para adsorção de fósforo do efluente da ETE Atuba Sul em adsorvente constituído por areia e conchas de ostra.....	37
Figura 8 – Isoterma de Freundlich para adsorção de fósforo do efluente da ETE Atuba Sul em adsorvente constituído por areia e conchas de ostra.....	38
Figura 9 – Variação da capacidade adsortiva em função da concentração de fósforo na solução.	38
Figura 10 – Perfil da concentração de fósforo dos ciclos de batelada em diferentes alturas das colunas representadas pelas amostras P das torneiras T_{21} , T_{41} , T_{42} , T_{43} , T_{44} e T_{45}	42
Figura 11 – Comparação entre as concentrações de fósforo na saída das colunas C2 e C4.	44
Figura 12 – Comportamento de C2 em semibatelada.....	46
Figura 13 – Comportamento de C4 em semibatelada.....	46
Figura 14 – Velocidades de adsorção.....	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	JUSTIFICATIVA	12
3	OBJETIVOS	13
3.1	OBJETIVO GERAL	13
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.1	TRATAMENTO DE EFLUENTES	14
4.2	O FÓSFORO E SUAS TRANSFORMAÇÕES EM <i>WETLANDS</i>	15
4.3	HIDRODINÂMICA DAS <i>WETLANDS</i>	17
4.3.1	Características do material do leito	17
4.3.2	Disposição do material do leito	18
4.3.3	Mecanismos de transporte de massa em meios porosos	18
4.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	19
4.4.1	Isoterma de Langmuir	19
4.4.2	Isoterma de Freundlich	20
4.4.3	Velocidade de adsorção	21
5	METODOLOGIA	22
5.1	ESBOÇO DO SISTEMA	22
5.2	AFLUENTE DE ESTUDO	23
5.3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
5.3.1	Material do leito	23
5.3.2	Escolha e determinação da composição do material do leito	24
5.3.3	Tratamento das conchas de ostra	24
5.3.4	Material do leito e sua disposição nas colunas	25
5.3.5	Estimativa da capacidade adsortiva do sistema	25
5.3.6	Análise de distribuição granulométrica	26
5.3.7	Determinação do teor de cálcio presente nas conchas de ostra	27
5.3.8	Determinação do teor de ferro presente na areia	27
5.3.9	Desempenho do sistema e perfil de concentração de fósforo ao longo da coluna	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
6.1	MATERIAL DE RECHEIO DAS COLUNAS	29
6.2	ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS DO SISTEMA	33
6.3	CAPACIDADE ADSORTIVA DO SISTEMA	35
6.4	CAPACIDADE ADSORTIVA DO SISTTEOR DE CÁLCIO NAS CONCHAS DE OSTRA E PRESENÇA DE FERRO NA AREIA	39
6.4.1	Teor de cálcio nas conchas de ostra	39
6.4.2	Presença de ferro na areia	40
6.5	CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO AO LONGO DAS COLUNAS	41
6.6	EFICIÊNCIA E VELOCIDADE DE REMOÇÃO EM REGIME DE SEMIBATELADA	45
7	CONCLUSÃO	49
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas tipo *wetlands* construídas, traduzido literalmente como terras úmidas construídas, são definidas por Kadlec e Knight (1996, *apud* SEZERINO, 2006) como sistemas naturais de tratamento de efluentes empregados, atualmente, em todas as partes do globo terrestre.

A popularização dos sistemas *wetland* é devida a diversos fatores. De acordo com Park (2009) o uso de *wetlands* construídas vem crescendo por estas serem sistemas de design e operação flexível e que podem ser customizados para diversos tratamentos como de efluentes domésticos, agrícolas e industriais. Já para Korkusuz e Bekliogu (2004), a simplicidade, os custos de operação e manutenção, a baixa demanda energética, a estabilidade do processo e a baixa produção de lodo, fizeram com que a utilização de *wetlands* construídas também se difundisse.

Para Sezerino (2006) dentre as inúmeras derivações tecnológicas existentes no grupo dos *wetlands*, destacam-se os filtros plantados com macrófitas de fluxo horizontal (FPMH), conhecidos na literatura internacional como *subsurface horizontal flow constructed wetlands*, e os filtros plantados com macrófitas de fluxo vertical (FPMV), denominados como *vertical flow constructed wetlands*. Porém, existe uma atual e crescente referência a sistemas *wetland* não-plantados (*unvegetated* ou *unplanted*) em diversos artigos, tais como nos trabalhos de Park (2009) e Babatunde e Zhao (2009).

Nos sistemas de fluxo vertical a concepção de tratamento é análoga aos clássicos filtros de areia, onde o princípio de crescimento de microrganismo – biofilme aderido a um meio suporte é evidente (*attached-grow process*) (METCALF e EDDY, 1991). Os sistemas de fluxo vertical vêm sendo aplicados para a remoção de DBO₅, sólidos suspensos e para a promoção da nitrificação, devido à potencialidade da aderência de nitrificantes no material filtrante, compondo o biofilme, e a uma entrada de oxigênio superior a demanda de conversão da matéria carbonácea (IWA 2000; PHILIPPI E SEZERINO, 2004; KAYSER E KUNST, 2005; *apud* SEZERINO, 2006).

Wetlands construídas de fluxo vertical, segundo Prochaska (2006, p.293), têm se tornado uma escolha de tratamento comum para efluentes urbanos durante

a última década devido à relativa baixa área superficial requerida e à sua alta eficiência de depuração.

As *wetlands* construídas, que facilitam a remoção de fósforo via precipitação, adsorção, e remoção biológica, oferecem uma tecnologia promissora e apropriada ao tratamento avançado em novas estações de tratamento de efluentes ou na melhoria de estações que usam apenas o tratamento primário e secundário (MATEUS E PINHO, 2010).

A remoção de fósforo (P) é desejável porque de acordo com Adam (2007), sua liberação a partir de fontes antropogênicas, como efluentes urbanos, escoamentos de áreas agrícolas e aterros sanitários constitui um risco à redução da qualidade da água e à eutrofização.

A funcionalidade e/ou eficiência das *wetlands* depende, dentre outros fatores, do material do qual o leito é constituído. Um grande número de potenciais substratos para remoção de fósforo de efluentes tem sido avaliado. Esses substratos consistem de materiais naturais, subprodutos industriais e produtos sintéticos (WESTHOLM, 2006).

Entre a grande variedade de materiais estudados, muitos têm um valor de pH superior a 7 e alto teor de cálcio (Ca). As maiores capacidades de remoção de fósforo foram apresentadas pelos subprodutos industriais, seguidos pelos materiais naturais e pelos sintéticos (VOHLA, 2009).

Os sistemas *wetlands* construídos tornam-se mais atrativos e auto-sustentáveis quando materiais reutilizáveis ou facilmente encontrados na própria comunidade são utilizados, sendo uma alternativa potencial ou suplementar ao tratamento de efluentes em pequenas comunidades (KORKUSUZ E BEKLIOGU, 2004; SILVA, 2007).

Seo *et al* (2005) estudaram a capacidade de adsorção de fósforo em conchas de ostra por estas atenderem aos critérios de eficiência econômica e facilidade de obtenção/aplicação. As conchas de ostra podem se tornar um problema ambiental à medida que muitas delas são estocadas nas áreas costeiras, causando a poluição de áreas de pesca, dificultando o manejo das águas superficiais e interferindo na beleza dos cenários naturais.

Pesquisas abordando o uso das conchas de ostra ainda são poucas, principalmente, no Brasil, onde a atividade de cultivos destes moluscos é muito recente. Na Coréia, desde o início dos anos 80, pesquisadores procuram uma solução para a utilização das conchas de ostras. Devido à grande quantidade produzida no país o problema tornou-se realmente grave e o governo coreano incentivou os pesquisadores a buscarem soluções viáveis (PETRIELLI, 2008).

De acordo com um estudo feito por Sant'anna (2007) existem diferentes maneiras de aproveitamento das conchas, tais como: na produção de ração animal, fertilizantes, suplemento alimentar, cosméticos e produtos de higiene pessoal, cimento e blocos de concreto. Ainda de acordo com os autores, também é possível a utilização das conchas de ostra como auxiliador no tratamento de efluentes, principalmente na remoção de fósforo. É exatamente esta última alternativa que foi abordada neste trabalho de conclusão de curso valendo-se da estrutura de *wetlands* construídas de fluxo vertical.

2 JUSTIFICATIVA

Atualmente o tratamento de efluentes no Brasil, apesar de remover matéria orgânica biodegradável, não está totalmente estruturado para remover significativamente nitrogênio e fósforo. Este refino torna-se necessário pelo fato destes nutrientes, em especial o fósforo, serem responsáveis pela eutrofização de diferentes ambientes aquáticos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a potencialidade de remoção de fósforo em sistemas *wetland* não-plantados de fluxo vertical com leito de areia e conchas de ostra.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição do material do leito;
- Montar o sistema de colunas *wetland*;
- Estimar a capacidade adsortiva de fósforo do sistema;
- Analisar a distribuição granulométrica do material do leito;
- Verificar o teor de cálcio presente nas conchas;
- Determinar a concentração de ferro adsorvido na areia;
- Determinar o perfil de concentração de fósforo ao longo da coluna.
- Verificar o desempenho do sistema em regime de semibatelada através da análise do afluente e efluente com relação à concentração de fósforo;

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES

No Brasil, existe uma defasagem nos serviços de saneamento ambiental. De acordo com os estudos de Sezerino (2006), se fosse tomado como parâmetro otimizar estações de tratamento de esgotos (ETE) existentes, vemos que muitas foram projetadas e são operadas baseadas somente na eficiência de remoção de material sólido, colorimetria e de matéria carbonácea. Estas operações de tratamento primário e secundário não removem significativamente as frações nitrogenadas e fosforadas que se não-tratadas podem causar sérios desequilíbrios ambientais comprometendo a biota e a saúde humana quando lançadas aos corpos d'água receptores.

Os tratamentos terciários foram desenvolvidos visando reduzir a potencial ocorrência de eutrofização em sensíveis corpos d'água superficiais. O tratamento terciário é designado a remover nutrientes, nitrogênio total (compreendendo nitrito, nitrato e Kjeldahl-N) e fósforo total (compreendendo as formas particulada e solúvel) de efluentes secundários (WHO, 1997). A concentração desses nutrientes em corpos d'água deve ser monitorada.

No Brasil, a Constituição Federal e a Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981, já determinava o controle de lançamento no meio ambiente de poluentes, proibindo o lançamento em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida.

Em 2004, a portaria nº518 estabeleceu que o poder público federal articulado com os órgãos estaduais e municipais, são responsáveis pela vigilância da qualidade da água. No ano seguinte, a resolução CONAMA nº357, estabeleceu as condições e padrões de lançamento de efluentes, considerando que o controle da poluição esta diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida. Em maio de 2011 a resolução CONAMA nº430 em seu artigo 17 estabelece que o órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro

histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público.

Os padrões determinados para fósforo para as águas doces, ou seja, de salinidade igual ou inferior a 0,5%, estão compilados no Quadro 1.

Quadro 1 - Padrões de qualidade de água doce

Parâmetro	Classe	Valor Máximo (mg/L P)
Fósforo total (ambiente lântico)	1	0,020
	2	0,030
	3	0,050
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico)	1	0,025
	2	0,050
	3	0,075
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	1	0,100
	2	0,100
	3	0,150

Fonte: CONAMA 357/05

A aplicação de tratamentos terciários é uma saída para ETEs a níveis aonde seu efluente final atenda aos padrões de lançamento em vigor sem comprometer os usos múltiplos das águas receptoras.

As *wetlands* construídas são sistemas onde os processos ocorrem sob taxas naturais e tendem a ocorrer simultaneamente em um simples reator de ecossistemas (SILVA, 2007). Existem muitos estudos dirigidos ao desenvolvimento de *wetlands* construídas que facilitem a remoção de fósforo. Esta seria uma alternativa de baixa demanda energética e de baixo custo (KADLEC E KNIGHT, 1996 *apud* FARAHBAKSHAZAD E MORRISON, 2003) de tratamento terciário para refinar a qualidade do efluente.

4.2 O FÓSFORO E SUAS TRANSFORMAÇÕES EM WETLANDS

O fósforo é um dos mais importantes elementos químicos limitantes no ecossistema. A retenção de fósforo é considerada um dos maiores atributos das

wetlands naturais e construídas, particularmente aquelas que recebem fontes de poluição não-pontuais e águas residuárias (MITSCH, 2000).

O fósforo ocorre como complexos solúveis e insolúveis nas formas orgânica e inorgânica nos solos de *wetlands*. As formas inorgânicas incluem os íons fosfato e fosfito, sendo que a forma predominante depende do pH. O fósforo também tem uma afinidade por cálcio, alumínio e ferro, formando complexos com esses elementos quando eles estão prontamente disponíveis. A solubilidade do fosfato de cálcio aumenta com a diminuição do pH, enquanto a solubilidade de alumínio e ferro aumenta com a elevação do pH (MITSCH *et al.*, 2000; SILVA, 2007). O Quadro 2 mostra as formas predominantes de fósforo em águas naturais.

Xu *et al.* (2006) expõem que resultados de diversos estudos mostraram que a imobilidade do fósforo em *wetlands* construídas ocorre através da adsorção ao substrato, da precipitação química, da ação microbiológica, da captação por plantas e algas e da incorporação na matéria orgânica.

Quadro 2– Formas predominantes de fósforo dissolvido e insolúvel em águas naturais.

	Formas solúveis	Formas insolúveis
INORGÂNICO	Ortofosfatos, polifosfatos Fosfato férrico (FeHPO_4^+) Fosfato cálcico ($\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$)	Complexos argila-fosfato Fosfatos de metais: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ Minerais: ex. apatita $[\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]$
ORGÂNICO	Orgânico dissolvidos: fosfolipídios, fosfoproteínas	Fósforo orgânico insolúvel ligado à matéria orgânica.

Fonte: adaptado de Mitsch (2000)

A adsorção e a precipitação de fósforo em *wetlands* construídas são fenômenos complexos e que podem ocorrer simultaneamente. O meio pode adsorver o íon fosfato e/ou promover a sua precipitação pelo enriquecimento da solução com metais, que podem reagir com o fósforo para produzir fosfatos pouco solúveis. Dentre estes fenômenos, a adsorção pode desempenhar o papel mais importante. Conseqüentemente, a escolha de substratos com a maior capacidade de sorção de fósforo é fundamental. (DEL BUBBA, 2003; XU, 2006).

4.3 HIDRODINÂMICA DAS WETLANDS

4.3.1 Características do material do leito

Sezerino (2006) afirma que, aliada à potencialidade de adsorção de compostos inorgânicos presentes nas águas residuárias, tais como os íons amônio (NH_4^+) e fosfato (PO_4^{3-}), o material do leito deve manter ao longo do tempo boa condutividade hidráulica. Materiais de recheio como a areia possuem um ótimo potencial de fluxo, porém, nenhuma, ou muito pouca, capacidade adsorativa; por outro lado, argilas possuem alto potencial de adsorção, mas são praticamente impermeáveis.

Além da composição do substrato, Vohla *et al.* (2009) destaca que o tamanho das partículas associado à natureza do efluente a ser tratado influencia na capacidade de adsorção de fósforo. Muitas das colunas estudadas tiveram problemas com entupimento ligado principalmente ao uso de meios de granulometria fina, devido ao desenvolvimento de biofilme causado por uma grande quantidade de sólidos suspensos totais (SST) e carbono orgânico dissolvido (COD) no efluente fornecido, e em uma menor extensão, devido ao dióxido de carbono (CO_2) capturado e precipitado sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO_3) dentro do meio, devido à baixa vazão. Uma vez que o mecanismo de sorção de P no material reativo é relacionado com a dissolução do óxido de cálcio (CaO) seguido pela precipitação e cristalização de P, o material que tem o menor tamanho tem a maior superfície disponível para a dissolução do CaO . Isto poderia levar a um aumento de pH e provavelmente a um aumento da precipitação e cristalização de CaCO_3 e finalmente à cimentação do sistema.

A distribuição granulométrica das partículas também é importante e geralmente é analisada pelo coeficiente de uniformidade fornecido pela relação entre d_{60} e d_{10} ; d_{10} é o diâmetro para o qual são menores 10% em peso das partículas; d_{60} é o diâmetro para o qual são menores 60% em peso das partículas. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental da Dinamarca, o tamanho efetivo da partícula para d_{10} deve ser na faixa de 0,3 – 2,0 mm, para d_{60} deve ser entre 0,5 e 8 mm, e o coeficiente de uniformidade d_{60}/d_{10} deve ser menor que 4 afim de

garantir um adequado fluxo hidráulico e minimizar o risco de entupimento (EPA, 1999).

4.3.2 Disposição do material do leito

De acordo com os estudos de Meuleman (2003), a concentração total de fósforo diminui significativamente nos primeiros 10 cm de leito, sendo a maior parte do P acumulado no topo do solo (0 a 5 cm).

Em diversos artigos publicados nos últimos anos nota-se que o comprimento da camada de leito utilizado é predominantemente maior ou igual a 30 cm. No Quadro 3 encontram-se as dimensões referentes à algumas *wetlands* verticais e filtros em escala experimental estudadas nos últimos anos.

Quadro 3 – Comprimentos das camadas de leitos estudados nos últimos anos.

Comprimento da camada de topo (cm)	Comprimento do leito (cm)	Comprimento da camada de fundo (cm)	Autor
15	30	15	Park, 2009.
3	42	17	Proschaska, 2006.
-	37	10	Mateus, 2010.
3	55	-	Silva, 2007
-	50	10	Babatunde, 2009.
5	30	5	Olijnyk, 2008.

No Quadro 3, a camada de topo e de fundo referem-se a uma camada de brita geralmente colocada sobre a camada de material mais fino. Segundo Olijnyk (2008), a camada inferior tem por objetivo proteger a tubulação de coleta do efluente. Já camada superior tem o objetivo de melhorar a distribuição do efluente sobre toda a camada do leito, evitando a formação de caminhos preferenciais.

4.3.3 Mecanismos de transporte de massa em meios porosos

A dispersão hidrodinâmica está diretamente relacionada à forma como as partículas de fluido e de soluto se deslocam no interior do meio poroso. Este movimento depende das características do campo de escoamento e da estrutura porosa.

Além do transporte de massa convectivo, também pode ocorrer o transporte de massa entre zonas em que a concentração do soluto é diferente, por difusão molecular. Se a velocidade do fluido for elevada o transporte convectivo é dominante. Para baixas velocidades, predomina o processo difusivo. Em velocidades moderadas, ambos os processos podem ser considerados simultaneamente (MARTINS, 2006).

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A ligação de partículas a uma superfície é chamada de adsorção (ATKINS, 2006). O caso mais comum é quando uma das fases é um sólido, e a outra líquida ou gasosa. Entre as fases se estabelece um equilíbrio dinâmico e, à medida que a adsorção se processa, há liberação de calor. A intensidade desses efeitos depende da temperatura, da natureza das substâncias presentes no meio, da pressão do gás, ou da concentração.

A extensão do recobrimento de uma superfície é expressa, comumente pelo grau de recobrimento, θ como mostra a Eq. 4.1:

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}} \quad 4.1$$

As isotermas de adsorção representam a variação do grau de recobrimento da superfície (θ) com a pressão, à temperatura constante.

4.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir está baseada em três hipóteses (ATKINS, 2006):

- I. A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada;
- II. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme;
- III. A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A equação da isoterma de Langmuir, em sua forma original, pode ser escrita como (SEO *et al.*, 2005):

$$q = \frac{abC_e}{1 + aC_e} \quad 4.2$$

onde C_e é a concentração da solução em equilíbrio (mg/L), q é a massa adsorvida por grama de superfície (mg/g), b é a capacidade de adsorção aparente (mg/g), e a é uma constante relacionada à força de ligação.

Na forma linear a Eq. 4.2 se torna:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b}C_e + \frac{1}{ab} \quad 4.3$$

A isoterma de Langmuir tende a um limite de adsorção, que pode ser interpretada em termos de recobrimento completo da superfície por uma quantidade b de adsorvato (uma monocamada). Este tipo de isoterma é típico de superfícies homogêneas (MELLO, 2008).

4.4.2 Isoterma de Freundlich

Os afastamentos da isoterma de Langmuir podem ser atribuídos à inexatidão da hipótese II.

A isoterma de Freundlich procura levar em conta a influência das interações substrato-substrato existentes na superfície (ATKINS, 2006):

$$q = c_1 C_e^{\frac{1}{c_2}} \quad 4.4$$

onde q é a quantidade adsorvida por massa de sólido (mg/g), c_1 e c_2 são constantes que dependem da natureza do soluto, do solvente, do adsorvente e da temperatura.

A Eq. 4.4, em sua forma linear, equivale à:

$$\log q = \log c_1 + \frac{1}{c_2} \log C_e \quad 4.5$$

Diferente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich é aplicável ao caso de superfície heterogênea, não tendo um limite claro de adsorção em monocamada (MELLO, 2008).

4.4.3 Velocidade de adsorção

A velocidade de remoção de fósforo pode ser calculada a partir da Eq. 4.6, como descrita nos trabalhos de Seo *et al.* (2005).

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad 4.6$$

que integrada da condição inicial ($t=0$) à uma condição final ($t=t$), fornece a Eq. 4.7:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad 4.7$$

onde C é a concentração de fósforo no instante t , C_0 é a concentração de fósforo inicial e k é a constante de velocidade de adsorção, t é o tempo.

5 METODOLOGIA

5.1 ESBOÇO DO SISTEMA

O sistema para avaliar a remoção de fósforo foi constituído por um tanque reservatório (R), 2 colunas (C2 e C4), um tanque de coleta (E) e torneiras (T_{ij}), como mostra a Figura 1, abaixo.

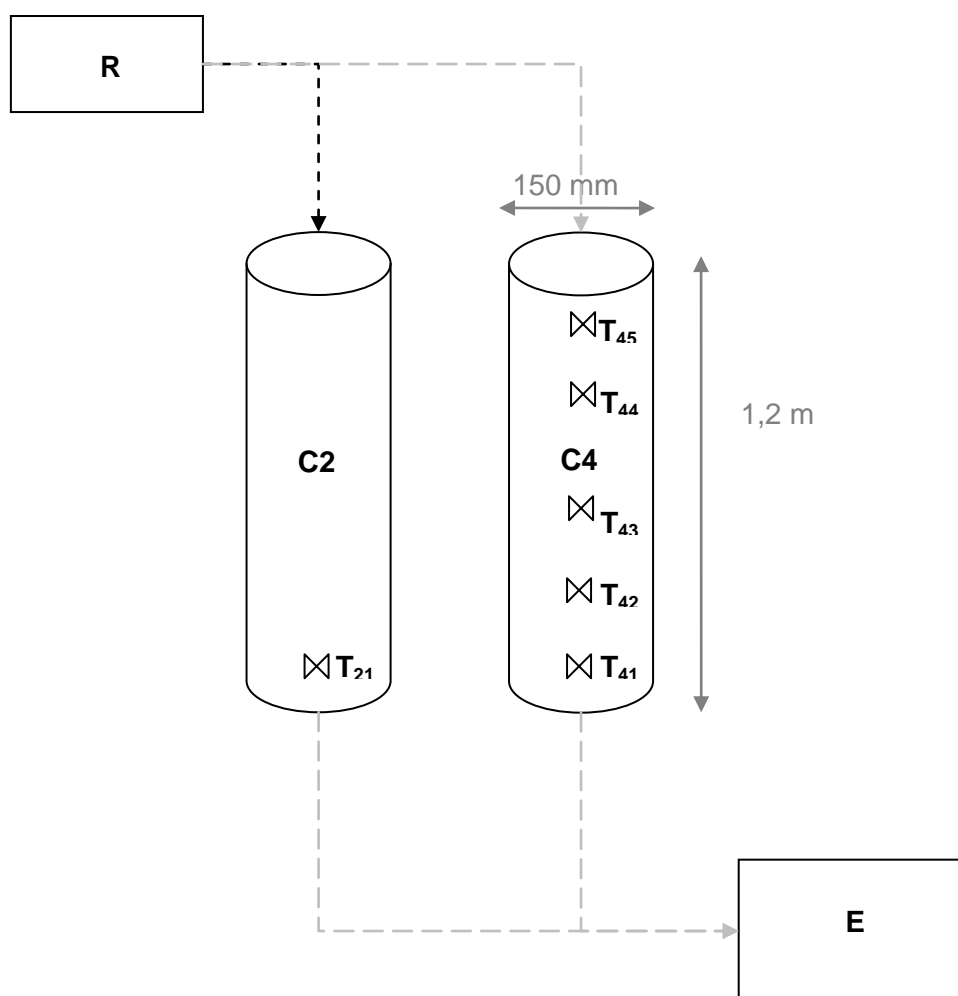


Figura 1 – Esboço do sistema de *wetlands* construídas das colunas C2 e C4, onde em T_{ij} i é o índice da coluna e j é o índice da altura da torneira. O reservatório é representado por R e o tanque de coleta dos efluentes por E.

As colunas C2 e C4 foram preenchidas com efluente da Estação de Tratamento de Efluentes Atuba Sul (ETE Atuba Sul) e primeiramente analisadas durante três ciclos de batelada, de uma semana cada.

Cada ciclo compreendeu os seguintes passos: no instante inicial ($t = 0$) cada coluna, alimentada pelo topo, recebeu um volume de 6,5 L de efluente, suficientes para inundá-las; após uma semana, as colunas eram esvaziadas completamente, para dar lugar a um novo volume de 6,5 L.

Após o ciclo de bateladas, foram realizados 2 ensaios em semibatelada. O volume inicial de efluente para ambas as colunas foi de 6,5 L. O efluente das colunas foi armazenado no reservatório (E)

Não foi possível trabalhar em regime contínuo devido à restrição de equipamentos e da quantidade de efluente coletada.

5.2 AFLUENTE DE ESTUDO

Como o objetivo do projeto foi avaliar a potencialidade das *wetlands* como possível pós-tratamento de efluentes, o afluente foi constituído do efluente de saída da estação de tratamento Atuba Sul/Sanepar, coletado em tambor de 50 L duas vezes por mês, de abril à agosto de 2011.

A ETE Atuba Sul realiza tratamento de efluentes anaeróbio, pelo sistema RALF. Portanto, esperou-se coletar um efluente com uma carga orgânica baixa, porém suficiente para estimular um biofilme na superfície das partículas do leito. O tambor de efluente coletado serviu como tanque reservatório do afluente de alimentação das colunas, como foi exemplificado na Figura 1.

5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

5.3.1 Material do leito

Cada uma das colunas consistiu em um tubo de PVC de 150 mm de diâmetro e 1,5 m de comprimento, o qual foi selado na base. O PVC foi escolhido por ser um material opaco, característica importante para impedir a penetração de luz e, conseqüentemente, a proliferação de algas. O diâmetro de tubo foi selecionado para permitir facilidade no manuseio.

Nas alturas de 9 cm, 33 cm, 58 cm, 83 cm e 108 cm da coluna foram instaladas torneiras de válvula globo.

O topo das colunas permaneceu aberto para a atmosfera.

5.3.2 Tratamento das conchas de ostra

As conchas de ostra utilizadas no projeto foram cedidas pelo Sítio Sambaqui, localizado na Estrada do Cabaraquara na Baía de Guaratuba no estado do Paraná. O Sítio Sambaqui é localizado em uma área de preservação e trabalha com o cultivo de ostras nativas.

Após a coleta das conchas, estas foram lavadas em água corrente e colocadas em mufla por 10 min a 600°C, com finalidade de remover a matéria orgânica presente. Além disso, de acordo com Vohla *et al.* (2009, p.14) as ostras tratadas por pirólise apresentam um maior potencial de remoção de fósforo.

Depois do tratamento térmico, as conchas foram trituradas manualmente, com auxílio de um pilão. Parte das ostras foi preservada com granulometria grossa (maior que 5 mm) e a maior parte foram trituradas de forma que sua granulometria fosse aproximadamente a da areia.

5.3.3 Análise de distribuição granulométrica

A análise de distribuição granulométrica foi realizada em uma amostra de 1kg contendo 50% em massa de areia e 50% em massa de conchas de ostra moídas de acordo com os procedimentos da NBR NM 248 para a série normal de peneiras.

As peneiras da série normal (NBR NM 208) utilizadas foram: fundo, 0,075 mm, 0,15 mm, 0,3 mm, 0,6 mm, 1,2 mm e 2,4 mm.

5.3.4 Escolha e determinação da composição do material do leito

Visando atender ao critério de boa hidrodinamicidade, escolheu-se trabalhar com areia misturada às conchas de ostra.

Para determinar a porcentagem mássica de cada um dos componentes do recheio do leito, foram realizados ensaios de adsorção para uma mistura de areia e conchas de ostras nas porcentagens de: (a) 100% areia; (b) 75% areia e 25% de conchas de ostra; e (c) 50% de cada um dos componentes. Descartou-se trabalhar com composições de maior predominância de conchas de ostra devido ao critério de hidrodinamicidade já mencionado.

No ensaio, 100 mL de uma solução padrão de fósforo na concentração 50 mg/L foi agitada com 10g da mistura de areia e conchas durante 24 horas. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Durante o ciclo de 24h, foram retiradas alíquotas das soluções após 2,5h; 4,5h; 6,5h; 8,5h; 11h e 22h. Nestas alíquotas foram determinadas as concentrações de ortofosfato através da reação com molibdato/ácido ascórbico.

As capacidades adsorptivas das misturas (a), (b) e (c) em miligramas de fósforo por grama de mistura foram determinadas aplicando-se os dados de concentração, tempo e massa de material adsorvente na Isoterma de Langmuir. A mistura de maior capacidade adsorptiva foi escolhida.

5.3.5 Material do leito e sua disposição nas colunas

Tendo em vista os resultados obtidos no item 5.3.4, o material do leito foi constituído por uma mistura de 50% em massa de areia e 50% em massa de conchas de ostra moídas. A granulometria média foi aproximadamente 0,5 mm.

Baseado nos experimentos dos autores referenciados na Tabela 3, o preenchimento da coluna com o material foi feito da seguinte maneira:

- I. Na parte inferior de cada uma das colunas foi alocado aproximadamente 1 kg de conchas de granulometria grossa, tendo por objetivo impedir o entupimento das torneiras de entrada e saída, e melhorar a distribuição de líquido das correntes de entrada;

- II. Acima desta camada foi colocada a mistura de areia e conchas de granulometria média até alguns centímetros antes da altura da torneira T_{12} . Na região desta torneira foi colocada uma camada de aproximadamente 5 cm de altura de conchas de granulometria grossa, novamente, para evitar entupimento e redistribuir o líquido.
- III. O restante do preenchimento das colunas se deu como no item II até as torneiras T_{15} . A disposição do preenchimento das colunas C2 e C4 foram idênticas.

De acordo com esta forma de preenchimento das colunas, a altura aproximada do leito foi de um metro. A massa de material de recheio presente em cada coluna foi de aproximadamente 17,5 kg.

5.3.6 Estimativa da capacidade adsortiva do sistema

A composição do efluente da ETE possui, além de ortofosfato, outros compostos que podem competir pelos sítios de adsorção do leito. Logo, a capacidade adsortiva obtida no ensaio de adsorção com a solução padrão de ortofosfato não será a mesma quando da utilização do efluente real. Portanto, decidiu-se realizar um novo ensaio de adsorção para verificar o comportamento do equilíbrio mistura-efluente.

No ensaio, 100 mL de efluente da ETE Atuba Sul foram agitados com 10g da mistura de 50% de areia e conchas, durante 24 horas. O ensaio foi realizado em triplicata.

Assim como no ensaio anterior, alíquotas da solução foram periodicamente retiradas. Estas alíquotas foram analisadas por absorção atômica para determinação da concentração de fósforo remanescente. A capacidade adsortiva do material em miligramas de fósforo por grama de material foi determinada aplicando-se os dados de concentração, tempo e massa de material adsorvente na Isoterma de Langmuir e Freundlich.

5.3.7 Determinação do teor de cálcio presente nas conchas de ostra

Para determinar o teor de cálcio presente nas conchas de ostra, uma triplicata de 0,18 g de conchas de ostra triturada foram digeridas à temperatura ambiente com 3 mL de HNO_3 em balão volumétrico de 100 mL. A seguir, completou-se o volume do balão para 100 mL. O mesmo procedimento foi realizado com o branco.

Em seguida foram feitas novas diluições tomando-se de cada um dos balões alíquotas de 0,2 mL. Estas alíquotas foram adicionadas a novos balões volumétricos de 100 mL, os quais foram completados com água deionizada.

A concentração de cálcio das amostras foi determinada através da técnica de absorção atômica.

As porcentagens de cálcio como Ca^+ e CaCO_3 foram calculadas em função da concentração em ppm lida na absorção atômica (C_{Ca}), do volume da solução (V), da massa molar do cálcio e de carbonato de cálcio, e da massa de conchas (m_{concha}) utilizada na análise.

5.3.8 Determinação do teor de ferro presente na areia

Para analisar o teor de ferro fracamente adsorvido na areia foram colocados dois gramas de areia em um erlenmeyer e adicionados 25 mL de água. Para analisar o teor de ferro adsorvido mais fortemente, foram colocados dois gramas de areia em um erlenmeyer e adicionados 25 mL de HNO_3 . Ambos os conjuntos de amostras foram feitos em triplicata e agitados durante uma hora.

A seguir, as amostras foram filtradas e o teor de ferro nas soluções foi determinado através da técnica de absorção atômica.

5.3.9 Desempenho do sistema e perfil de concentração de fósforo ao longo da coluna

Para verificar o desempenho do sistema com relação à remoção de fósforo, foram realizados simultaneamente ensaios em regime de semibatelada em ambas as colunas. Para tanto, as colunas C2 e C4 com as torneiras de saída de efluente T₂₁ e T₄₁ mantidas totalmente abertas, foram alimentadas com uma carga de 6,5 L de efluente da ETE Atuba Sul. Em intervalos de cinco minutos foram retiradas amostras e medidas as vazões dos efluentes de saída de cada uma das colunas. O procedimento foi executado até que a vazão de saída fosse nula.

Para determinar a vazão cronometrou-se o tempo e mediu-se o volume de efluente obtido com auxílio de uma proveta.

Para determinar o perfil de concentração de fósforo ao longo da coluna foram coletadas diariamente, durante os ciclos de batelada, amostras de aproximadamente 10 mL de efluente de cada uma das torneiras T₂₁, T₄₁, T₄₂, T₄₃, T₄₄ e T₄₅. Também foi coletada uma amostra do afluente. Todas as amostras foram coletadas em pequenos frascos com tampa, identificadas e congeladas, para evitar a continuidade das atividades microbológica.

As concentrações de ortofosfato nas amostras dos ciclos de batelada e semibatelada foram determinadas após reação com molibdato/ácido ascórbico, segundo descrito em APHA (1998).

Baseado nas concentrações de ortofosfato obtidas nas amostras dos ciclos de batelada, determinou-se o perfil de concentração de ortofosfato por seção da coluna. Já a comparação da concentração do ortofosfato presente nas amostras de saída e entrada nos ciclos de semibatelada permitiram estimar a eficiência de remoção das colunas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 MATERIAL DE RECHEIO DAS COLUNAS

Na Figura 2 constam os resultados dos ensaios de adsorção da solução padrão de fosfato (50 mg/L).

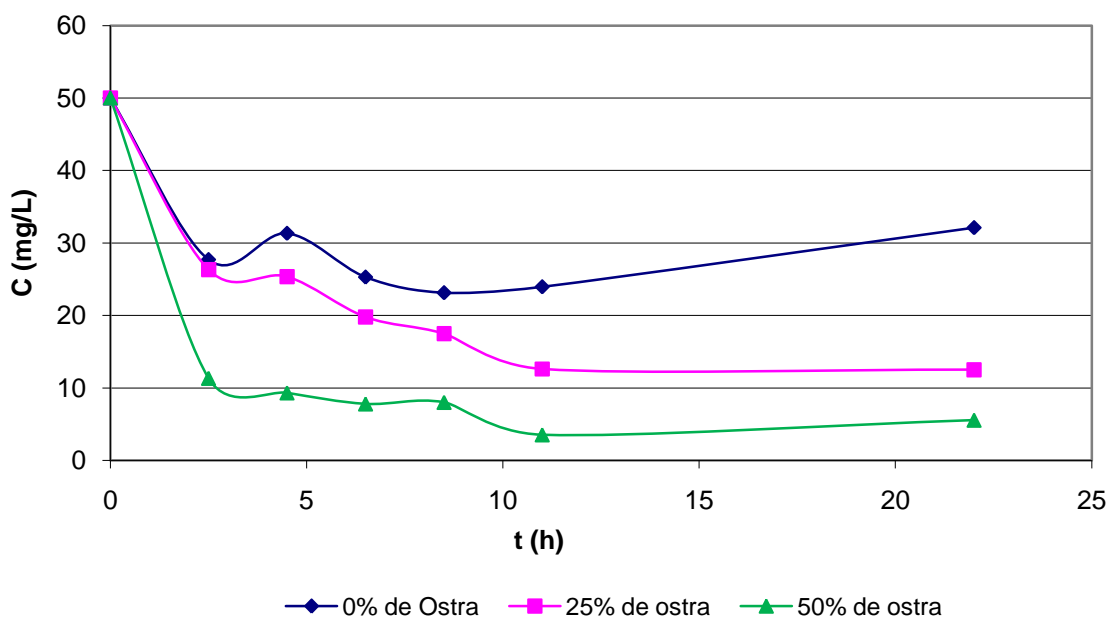


Figura 2 – Variação da concentração de ortofosfato, nos três testes realizados, em função do tempo.

Na Figura 2 nota-se que a concentração de ortofosfato na solução decaiu mais rapidamente quando o teor de conchas de ostra era maior. Por exemplo, ao final de duas horas e meia do ensaio a concentração da solução havia diminuído em 80% para o adsorvente contendo 50% de conchas de ostras. Para as soluções contendo adsorvente sem conchas e com 25% de conchas, as concentrações decaíram em menores proporções.

Nota-se nas curvas de adsorção que, em determinados pontos, a concentração de fósforo no sistema parece aumentar. Essa oscilação nos resultados é provavelmente devida à fatores de escoamento durante a amostragem. Por, exemplo, se no momento da amostragem a concentração do

sistema não estivesse homogênea devido à agitação não ideal, a amostragem poderia incidir sobre zonas de concentração maior ou menor que a real.

Após um tempo igual a dez horas de experimento, se pode notar que a queda da concentração de fósforo já não é mais tão acentuada. A oscilação nos valores de concentração a partir deste ponto correspondem ao equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção. A Tabela 4 mostra os resultados de concentração (C_e) e massa de fósforo adsorvida por quilograma de adsorvente (q), ao longo do tempo de ensaio de adsorção, como já observado na Figura 2.

Tabela 1 – Resultados do ensaio de adsorção com solução padrão de fósforo de 50 mg/L.

t (h)	0% de Ostra			25% de ostra			50% de ostra		
	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Ce/q	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Ce/q	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Ce/q
0	50	0	-	50	0	-	50	0	-
2,5	27,70	223,02	0,1260	26,33	236,72	0,1127	11,33	386,68	0,0294
4,5	31,32	186,79	0,1681	25,36	246,45	0,1094	9,32	406,79	0,0230
6,5	25,29	247,14	0,1024	19,78	302,21	0,0674	7,80	422,05	0,0185
8,5	23,13	268,72	0,0862	17,48	325,23	0,0548	8,01	419,87	0,0191
11	23,94	260,55	0,0921	12,60	373,97	0,0389	3,53	464,66	0,0076
22	32,11	178,95	0,1858	12,51	374,90	0,0404	5,55	444,47	0,0125

Tomando da Tabela 4 como valor final da concentração da solução os pontos equivalentes ao tempo de ensaio igual onze horas, temos as seguintes eficiências de remoção:

$$\eta_{0\%} = \frac{50\text{mg/L} - 23,9\text{mg/L}}{50\text{mg/L}} = 52,1\%$$

$$\eta_{25\%} = \frac{50\text{mg/L} - 12,6\text{mg/L}}{50\text{mg/L}} = 74,7\%$$

$$\eta_{50\%} = \frac{50\text{mg/L} - 3,53\text{mg/L}}{50\text{mg/L}} = 92,9\%$$

A remoção final por quilograma de material adsorvente é:

$$\eta_{0\%} = \frac{(50\text{mg/L} - 23,9\text{mg/L}) * 0,1\text{L}}{10 \cdot 10^{-3}\text{kg}} = 260\text{mg P/kg}$$

$$\eta_{25\%} = \frac{(50\text{mg/L} - 12,6\text{mg/L}) * 0,1\text{L}}{10 \cdot 10^{-3}\text{kg}} = 374\text{mg P/kg}$$

$$\eta_{50\%} = \frac{(50\text{mg/L} - 3,53\text{mg/L})}{10 \cdot 10^{-3}\text{kg}} = 465\text{mg P/kg}$$

A solução contendo adsorvente constituído apenas por areia teve uma eficiência de remoção de 52,1%. O resultado de 0,26 g P/kg de areia é condizente com o trabalho de Arias *et al.* (2001) cuja remoção de fósforo determinada em areia ficou entre 0,272 e 3,941 g P/kg. Já Vohla *et al.* (2005) obtiveram valores de remoção de 2,45 g P/kg para ensaio em batelada e; 0,052g P/kg para *wetland* em escala real.

O material adsorvente com 25% em massa de conchas de ostra teve um desempenho intermediário: 74% de remoção sendo a capacidade adsortiva de 374 mg P/kg. Já o material adsorvente de maior teor de conchas de ostra obteve o melhor desempenho: 92,9% de remoção correspondentes a 465 mg P/kg.

Em ensaio de adsorção usando soluções de diferentes concentrações de fósforo em adsorvente de conchas de ostra, suplementado por baixa porcentagem de matéria orgânica, Seo *et al.* (2005) obtiveram a capacidade máxima aparente de adsorção 833,3 mg P/ kg.

Afim de verificar o comportamento de adsorção das amostras, os valores de C_e e q da Tabela 4 foram aplicados na isoterma de Langmuir.

O ajuste linear dos dados à Eq. 4.3 forneceu as seguintes equações:

$$\left. \frac{C_e}{q} \right|_{0\%} = 0,0109 \cdot C_e - 0,1695 \quad R^2 = 0,9874 \quad 6.1$$

$$\left. \frac{C_e}{q} \right|_{25\%} = 0,0054 \cdot C_e - 0,0324 \quad R^2 = 0,9686 \quad 6.2$$

$$\left. \frac{C_e}{q} \right|_{50\%} = 0,0028 \cdot C_e - 0,0027 \quad R^2 = 0,9959 \quad 6.3$$

O melhor ajuste a isoterma de Langmuir foi obtido para o material contendo 50% em massa de conchas de ostra. Os resultados obtidos estão na Figura 3.

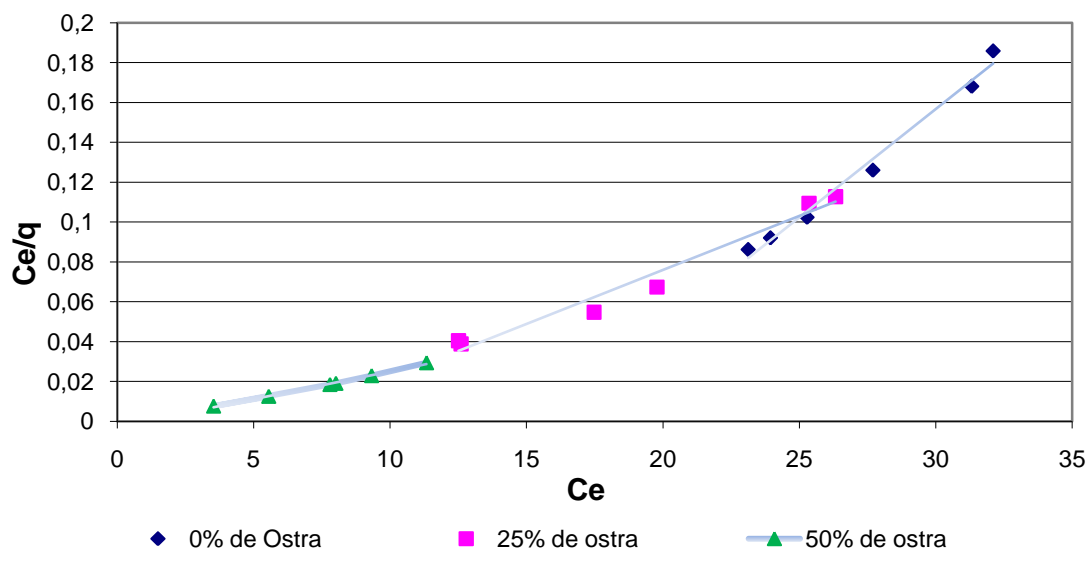


Figura 3 – Isotermas de Langmuir para adsorção de solução padrão de fósforo em adsorventes constituídos por areia e conchas de ostra.

Do coeficiente angular das Eq. 6.1, 6.2 e 6.3, foram obtidas as capacidades máximas aparentes de adsorção:

$$\frac{1}{b_{0\%}} = 0,0109 \therefore b_{0\%} = 91,74 \text{ mg/kg}$$

$$\frac{1}{b_{25\%}} = 0,0054 \therefore b_{25\%} = 185,18 \text{ mg/kg}$$

$$\frac{1}{b_{50\%}} = 0,0028 \therefore b_{50\%} = 357,14 \text{ mg/kg}$$

Os valores das capacidade máxima aparente de adsorção são distintos dos valores reais obtidos, diferindo em 65, 50 e 23 por cento para as concentrações de 0, 25 e 50 por cento, respectivamente. A diferença entre esses valores indica que a adsorção de fósforo em conchas de ostra e areia apresenta desvios em relação às hipóteses admitidas pela isoterma de Langmuir.

Após a análise do desempenho dos materiais adsorventes, a composição de material com 50% em massa de conchas de ostra, que obteve a melhor eficiência de remoção, foi selecionada para o sistema montado.

6.2 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS DO SISTEMA

A distribuição granulométrica da amostra contendo 50% de areia e 50% de conchas de ostra segue o comportamento da Figura 4, onde, o eixo horizontal representa a dimensão da abertura da peneira enquanto o eixo vertical representa a fração mássica de material retida em determinada peneira.

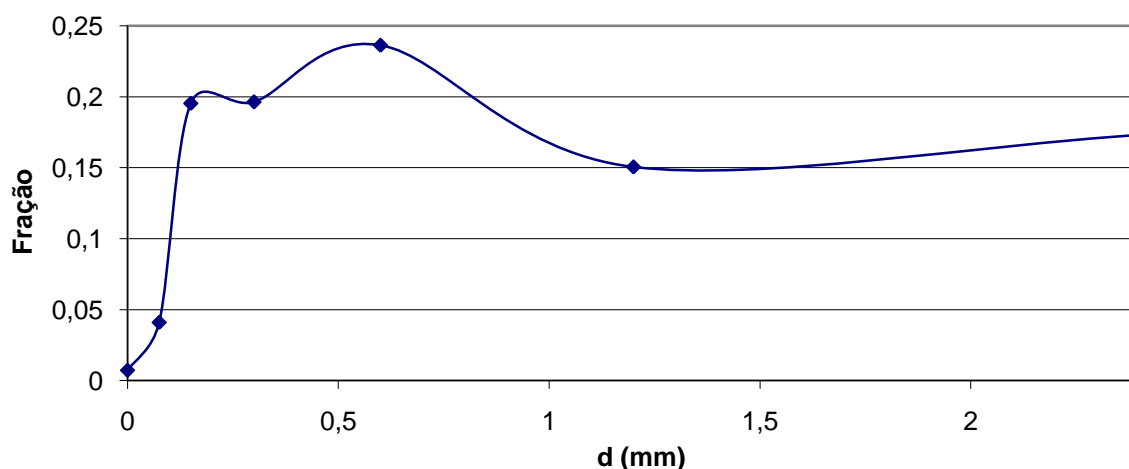


Figura 4 – Distribuição granulométrica do material de recheio das *wetlands*.

Da distribuição granulométrica do material de recheio das colunas observa-se que 20% em massa do material analisado possui diâmetro maior que 0,15 mm e menor que 0,3 mm; 20% possui diâmetro maior que 0,3 mm e menor que 0,6 mm. A maior parte das partículas, cerca de 24% possuem diâmetro maior 0,60 mm e menor do que 1,2 mm.

A distribuição mostrada na Figura 4 pode ser rearranjada em função da fração mássica acumulada nas peneiras. A fração acumulada permite calcular o coeficiente de uniformidade o qual é dado pela relação entre d_{60} e d_{10} ; d_{10} está relacionado com o diâmetro para o qual são menores 10% em peso das partículas; o d_{60} com diâmetro para o qual são menores 60% em peso das partículas. Na Figura 5, estão indicados d_{60} e d_{10} .

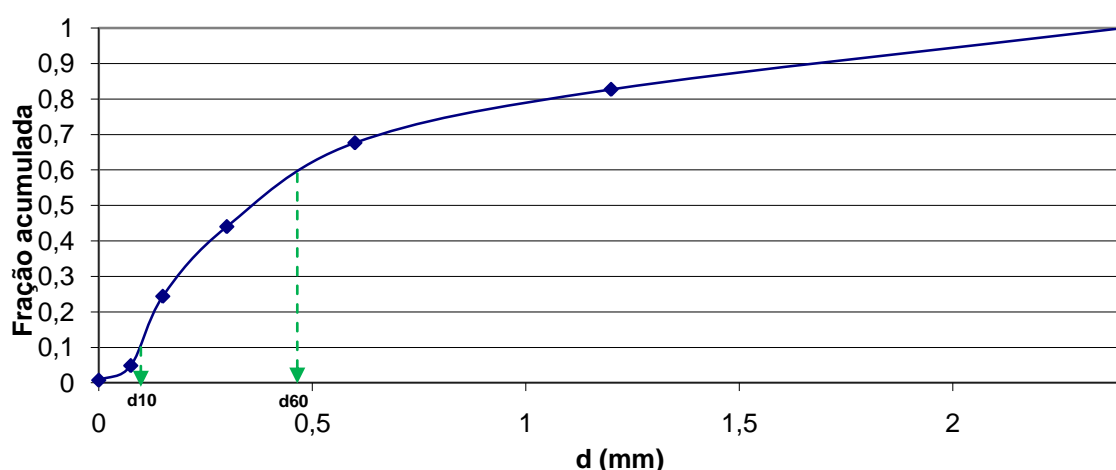


Figura 5 – Fração acumulada de material de recheio em função do diâmetro das partículas.

Logo, tem-se que:

$$d_{60} = 0,47 \text{ mm}$$

$$d_{10} = 0,10 \text{ mm}$$

O tamanho da partícula para d_{60} foi aproximadamente o recomendado pela EPA dinamarquês, na faixa entre 0,5 e 8 mm. Já o tamanho efetivo da partícula para d_{10} que deveria ser na faixa de 0,3 – 2,0 mm, estava muito abaixo do recomendado.

A relação entre d_{60} e d_{10} é:

$$\frac{d_{60}}{d_{10}} = 4,7$$

Além de não atender às condições para d_{10} , o coeficiente de uniformidade (d_{60}/d_{10}) é maior do que o recomendado.

Observando o comportamento hidráulico das colunas foi possível perceber que durante a operação ocorreram formações de bolhas de ar que dificultaram o escoamento. Mesmo com as camadas intermediárias de material com granulometria grossa, a distribuição de líquido foi comprometida e a carga alimentada sofria grande resistência ao escoamento.

Além da distribuição de tamanhos de partículas, o peso do leito de aproximadamente 1 metro pode ter contribuído para a compactação, diminuindo a porosidade e aumentando a resistência ao fluxo.

A diminuição da altura do leito bem como a moagem das conchas em partículas maiores poderia melhorar as características hidrodinâmicas do sistema. No entanto, para este trabalho a moagem das conchas foi realizada manualmente, e sendo assim, o controle do tamanho das partículas não foi possível. Além disso, quanto maior a partícula, menor a sua área superficial disponível para a adsorção. Partículas maiores poderiam interferir negativamente na capacidade adsortiva.

6.3 CAPACIDADE ADSORTIVA DO SISTEMA

No sistema real de *wetlands* o equilíbrio sólido-líquido foi constituído do par adsorvente sólido-efluente ETE. Devido à presença de outros íons no efluente que podem competir pelos sítios adsortivos, a capacidade adsortiva do material foi distinta quando comparamos aos resultados à adsorção com a solução padrão.

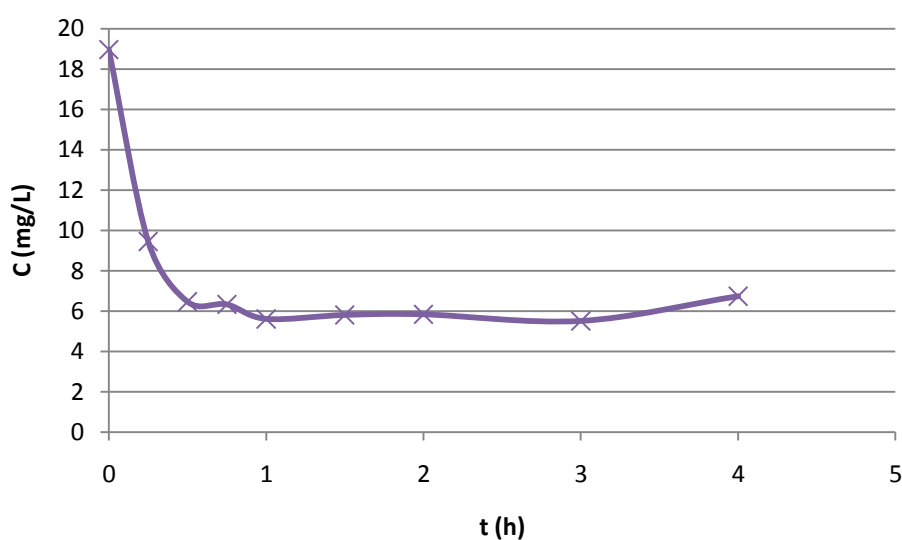


Figura 6 – Variação da concentração de ortofosfato no efluente ao longo do tempo

No ensaio de adsorção com o efluente da ETE, a concentração inicial de ortofosfato era de 18,96 mg P/L. Ao final de três horas de ensaio, a concentração de ortofosfato havia se estabilizado oscilando em torno dos 5,50 mg P/L, como mostra a Figura 6.

A eficiência de remoção de fósforo pôde ser calculada como:

$$\eta = \frac{18,96\text{mg/L} - 5,50\text{mg/L}}{18,96\text{mg/L}} = 70,9\%$$

A remoção de fósforo por quilograma de material foi:

$$\eta = \frac{(18,96\text{mg/L} - 5,50\text{mg/L}) * 0,1\text{L}}{10 \cdot 10^{-3}\text{kg}} = 134\text{mg P/kg}$$

Os valores de concentração de fósforo obtidos durante o ensaio constam na Tabela 5, que apresenta também os parâmetros necessários para os ajustes nas isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2 – Resultados do ensaio de adsorção com efluente da ETE Atuba Sul e parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

t (h)	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	log Ce	log q	Ce/q
0	18,96	0	-	-	-
0,25	9,45	95,14	0,9752	1,9783	0,0993
0,5	6,46	125,02	0,8102	2,0969	0,0517
0,75	6,32	126,39	0,8008	2,1017	0,0500
1	5,61	133,55	0,7486	2,1256	0,0420
1,5	5,80	131,61	0,7634	2,1192	0,0441
2	5,83	131,30	0,7657	2,1182	0,0444
3	5,50	134,57	0,7406	2,1289	0,0409
4	6,73	122,31	0,8280	2,0874	0,0550

Comparando este valor da capacidade adsortiva do material de 50% em massa de conchas de ostra com o valor obtido no ensaio com a solução padrão, se vê que a capacidade foi reduzida em 71% (de 465 mg P/L para 134 mg P/L). A redução já era esperada devido à já mencionada presença de outros íons que podem competir pelos sítios adsortivos. Os dados da Tabela 5 foram ajustados nas isotermas de Langmuir (Figura 7) e Freundlich (Figura 8).

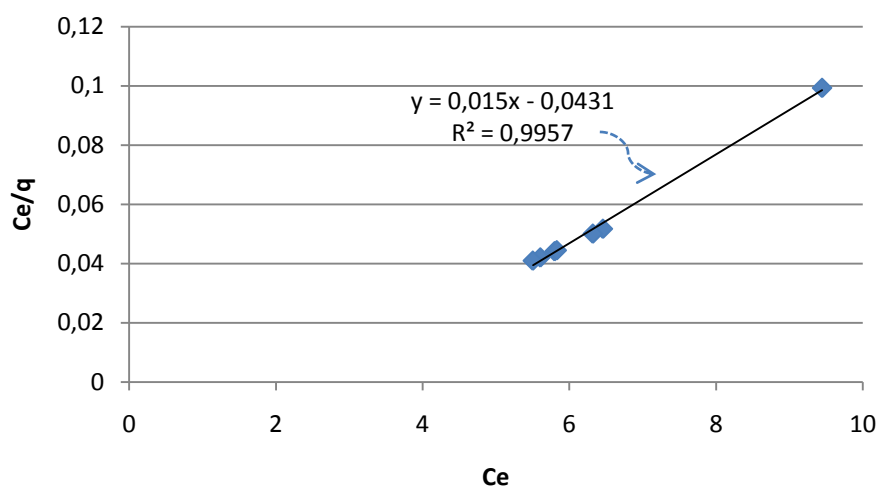


Figura 7 – Isoterma de Langmuir para adsorção de fósforo do efluente da ETE Atuba Sul em adsorvente constituído por areia e conchas de ostra.

Do coeficiente angular da equação linearizada da isoterma de Langmuir, obteve-se a capacidade máxima aparente de adsorção:

$$\frac{1}{b_{0\%}} = 0,015 \therefore b_{0\%} = 66,67 \text{ mg/kg}$$

O coeficiente linear nos fornece o valor da força de ligação:

$$\frac{1}{a} = 66,67 \text{ mg/kg} * 0,0431 \text{ kg/L} \therefore a = 0,348 \text{ L}^{-1}$$

A Eq. 4.2 pode ser escrita como:

$$q = \frac{23,2C_e}{1 + 0,348C_e} \quad 6.4$$

Na Figura 8, com o ajuste dos dados na isoterma de Freundlich (Eq. 4.5) obteve-se uma correlação de $R=0,9980$.

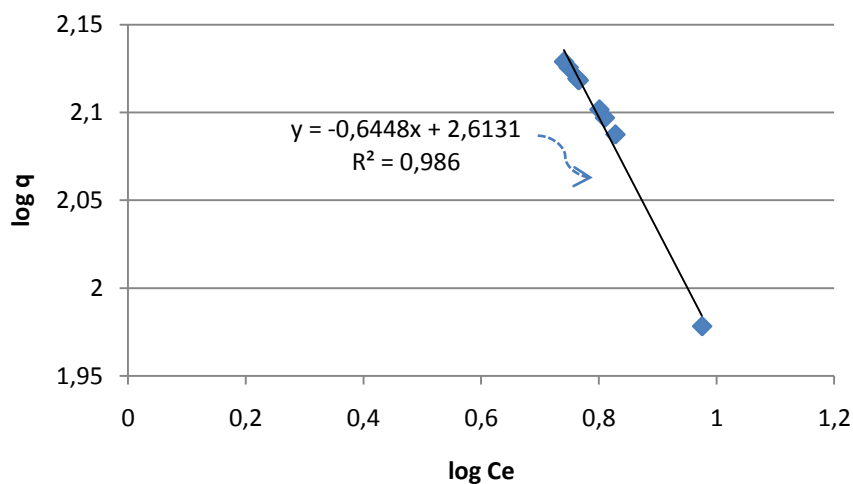


Figura 8 – Isoterma de Freundlich para adsorção de fósforo do efluente da ETE Atuba Sul em adsorvente constituído por areia e conchas de ostra.

Os coeficientes c_1 e c_2 são:

$$\log c_1 = 2,6131 \therefore c_1 = 410,3$$

$$\frac{1}{c_2} = -0,6448 \therefore c_2 = -1,50$$

A Eq. 4.4 se torna:

$$q = 410,3 \cdot C_e^{-1,50} \tag{6.5}$$

A Figura 9 mostra comparativamente o comportamento das Eq. 6.4 e 6.5:

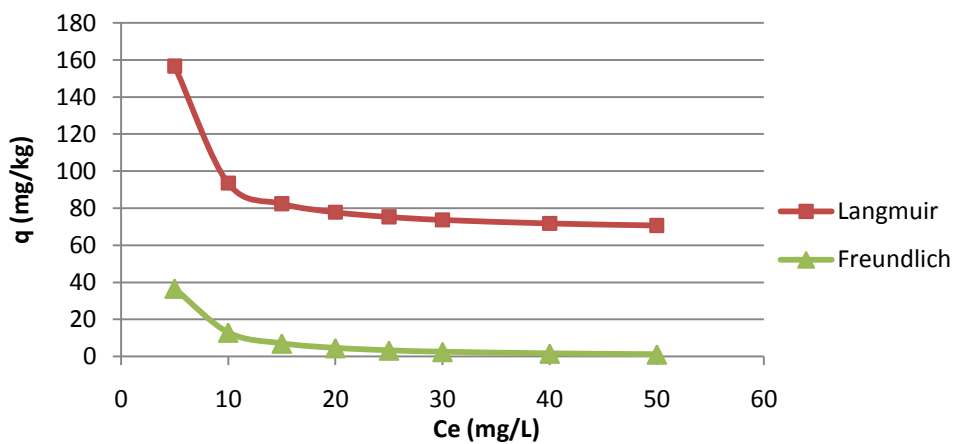


Figura 9 – Variação da capacidade adsorptiva em função da concentração de fósforo na solução.

Nota-se na Figura 9 que o melhor ajuste foi representado pela isoterma de Langmuir, uma vez que as capacidades adsorptivas obtidas foram mais próximas à capacidade real. Por exemplo, na Tabela 5 temos que, para uma concentração de 9,45 mg/L a capacidade foi de 95,14 mg/kg. Da Figura 9, com o ajuste por Langmuir, para uma concentração de aproximadamente 10 mg/L, a capacidade foi de 93 mg/kg, já para Freundlich, esta foi de 13 mg/kg.

6.4 TEOR DE CÁLCIO NAS CONCHAS DE OSTRA E PRESENÇA DE FERRO NA AREIA

6.4.1 Teor de cálcio nas conchas de ostra

A determinação do teor de cálcio presente nas conchas de ostra através da técnica de absorção atômica gerou os resultados da Tabela 6.

As porcentagens de cálcio como Ca^+ e $CaCO_3$ na Tabela 6 foram calculadas, como segue:

$$m_{cálcio} = C_{Ca} \cdot V = 601,78 \text{ mg/L} \cdot 0,1L = 60,18mg$$

$$\%Ca = \frac{m_{cálcio}}{m_{concha}} = \frac{60,18mg}{181,55mg} = 33\%$$

$$\%CaCO_3 = \frac{100gCaCO_3}{40gCa^+} \cdot \frac{60,18gCa^+}{181,55mg} = 83\%$$

Tabela 3 – Resultados da determinação do teor de cálcio presente nas conchas de ostra.

C_{Ca} (ppm)	601,78
V (L)	0,1
m_{concha} (mg)	181,55
m_{cálcio} (mg)	60,18
% Ca	33%
% CaCO₃	83%

De acordo com os estudos de Yoon *et al.* (2003) as conchas de ostra são compostas quase inteiramente por carbonato de cálcio (CaCO_3) sendo este 96%, e outros minerais em pequenas quantias (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , SrO , P_2O_5 , Na_2O e SO_3). O teor de carbonato de cálcio de 83% com variação de 13,5% em relação ao resultado obtido por Yoon *et al.* (2003) é um resultado aceitável uma vez que os procedimentos de análise desses autores foram mais rigorosos envolvendo além de análises químicas, análises visuais de superfície por difração de raios-X e microscopia eletrônica.

6.4.2 Presença de ferro na areia

A análise do teor de ferro presente na areia foi executada para verificar o ferro prontamente disponível e o ferro mais fortemente adsorvido.

Das amostras de areia agitadas em água, obteve-se a concentração média de ferro prontamente disponível de 2,38 ppm. As amostras agitadas em ácido nítrico obtiveram concentração média de ferro de 11,02 ppm.

Ou seja, nas amostras agitadas com ácido nítrico, o baixo pH da solução em contato com a mistura de areia e conchas, tendeu a liberar o fósforo mais fortemente adsorvido aumentando a concentração de ferro na solução. Ou seja, a pH mais baixo de efluente o ferro fortemente adsorvido na areia tenderia a ser liberado, sendo provável que a concentração de ferro disponível tenha sido maior.

Apesar do ferro poder contribuir para a precipitação/remoção de fósforo, não foi possível afirmar que a quantidade de ferro disponível presente foi suficiente para ajudar consideravelmente na remoção de fósforo da solução. Além disso, Vohla *et al.* (2009) aponta que nas pesquisas sobre adsorção de fósforo em areia já realizadas até hoje, o teor de ferro não foi considerado como fator diretamente determinante. Normalmente, associa-se o aumento de eficiência de remoção ao aumento da matéria orgânica presente.

6.5 CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO AO LONGO DAS COLUNAS

Os ciclos de batelada envolveram a alimentação de 6,5 L de efluente diluído da ETE Atuba Sul em cada uma das colunas. As concentrações do efluente de alimentação (F) bem como a concentração média ao fim do ciclo de batelada constam na Tabela 7.

Tabela 4 – Concentrações de $P-PO_4^{3-}$ (mg/L) na amostra empregada na alimentação (F), concentrações médias de saída e porcentagem de remoção dos ciclos de batelada nas colunas 2 e 4.

Batelada	F (mg/L)	C _{média 2} (mg/L)	C _{média 4} (mg/L)	% Remoção 2	% Remoção 4
1	1,99	1,9	1,41	4,5%	29,1%
2	2,45	1,93	2,28	21,2%	6,9%
3	5,23	1,92	1,45	63,3%	72,3%

As colunas C2 e C4 apesar de recheadas com a mesma quantidade de material e alimentadas com a mesma quantidade e concentração de efluente, obtiveram eficiências de remoção distintas para cada ciclo de batelada.

Durante a aplicação das cargas, pôde-se notar que C2 apresentava menos resistência ao escoamento do que C4. No entanto, neste caso não se pode estabelecer uma relação entre facilidade de escoamento e eficiência de remoção, pois C4 foi mais eficaz nos ciclos de batelada 1 e 3 e; C2 foi mais eficaz no segundo ciclo. Seria necessário um estudo de perfil de escoamento para determinar características como o tempo de residência e então, relacionar essas variáveis.

Dos resultados do perfil de concentração de fósforo ao longo da coluna evidenciados na Figura 10, nota-se que para todos os ciclos de batelada as concentrações de fósforo nas torneiras T_{21} , T_{41} , T_{42} , T_{43} , T_{44} aumentaram ao longo do tempo, enquanto a concentração de T_{45} , tendeu a diminuir.

O que ocorreu foi que a torneira T_{45} acabou não permanecendo coberta pelo leito de conchas de ostra após a acomodação do mesmo. Logo, a fração amostrada de efluente nesta altura não estava sujeita diretamente à ação adsortiva do leito, permanecendo com uma concentração mais alta do que os demais.

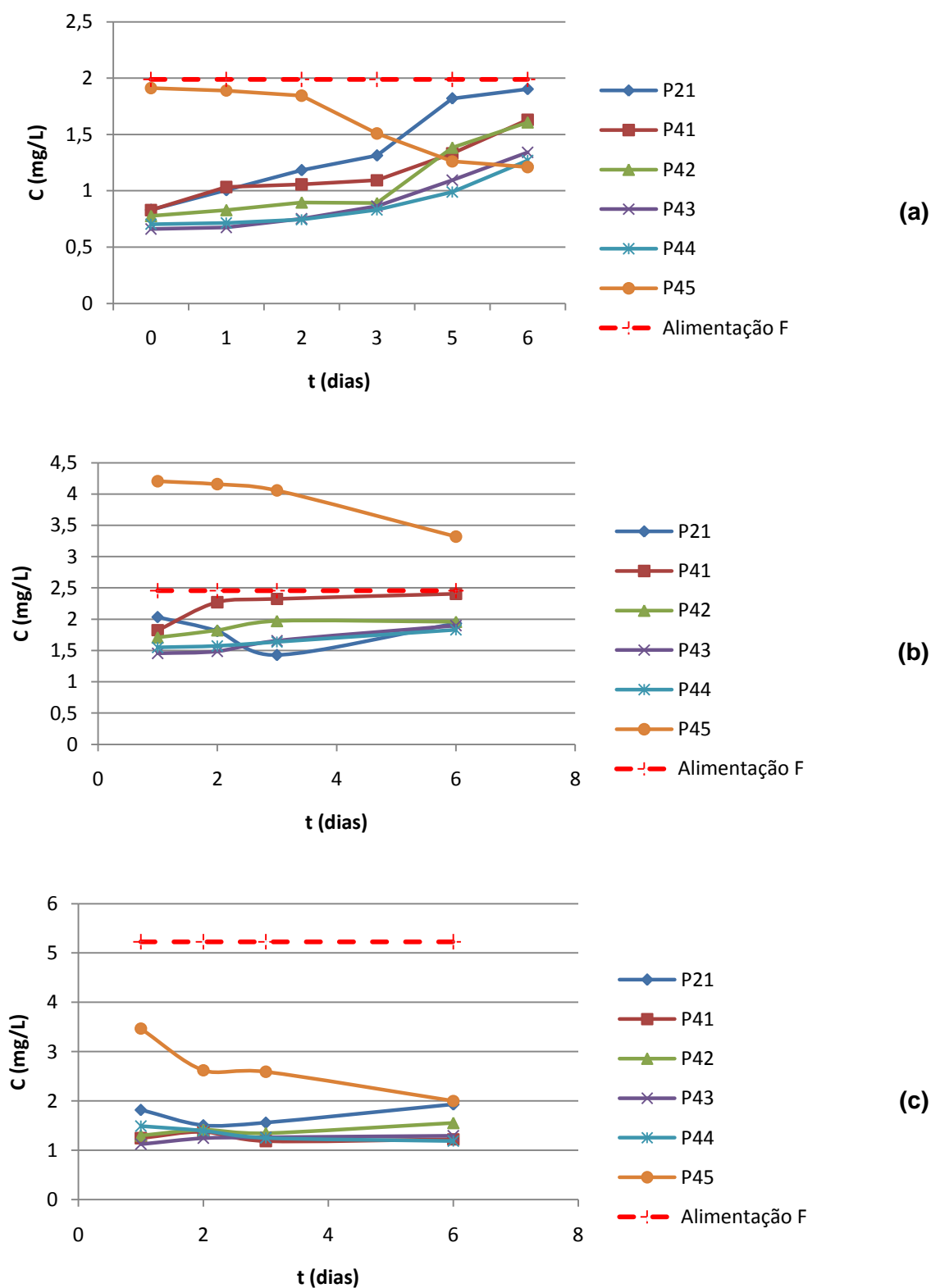


Figura 10 – Perfil da concentração de fósforo dos ciclos de batelada em diferentes alturas das colunas representadas pelas amostras P das torneiras T_{21} , T_{41} , T_{42} , T_{43} , T_{44} e T_{45} .

(a) 1ª batelada; (b) 2ª batelada; (c) 3ª batelada.

As torneiras inferiores, que após um dia de contato com o leito já haviam atingido o equilíbrio de adsorção, exibiam em um primeiro momento concentrações de fósforo mais baixas (o tempo de equilíbrio do ensaio descrito no item 6.2 foi considerado como sendo de 3 horas).

A explicação para o fenômeno da diminuição da concentração de T_{45} e do aumento da concentração das demais, pode estar no gradiente de concentração gerado ao longo da coluna, que criou uma força motriz difusiva no sentido das baixas concentrações. Dessa maneira, o fósforo teria migrado no sentido descendente, aumentando as concentrações de T_{21} , T_{41} , T_{42} , T_{43} , T_{44} e diminuindo a concentração de T_{45} .

Na Figura 10 a linha tracejada representa a concentração de fósforo do efluente alimentado. Nota-se em (a) que a diminuição da concentração não foi significativa, sendo que ao longo do tempo a concentração de saída de T_{21} e T_{41} tenderam a aumentar, aproximando-se da concentração inicial.

Em (b), novamente a concentração de fósforo nas torneiras inferiores tendeu a aumentar. Dá-se destaque à concentração determinada para T_{45} que permaneceu maior do que a concentração de alimentação durante todo o período, provavelmente devido à permanência de fósforo residual sobre a superfície do leito. Também se pode considerar a possibilidade do efluente armazenado no reservatório ter sedimentado um pouco de sólidos em suspensão, arrastando consigo parte do fósforo disponível em solução. Ao alimentar o volume residual do reservatório no segundo ciclo, haveria o incremento da concentração de fósforo localmente na torneira superior.

Em (c) a concentração de fósforo em todas as torneiras permaneceu bem abaixo da alimentação sendo este ciclo de batelada o mais eficiente em termos de remoção. Com a alimentação mais concentrada que os demais ciclos, cria-se uma força motriz de adsorção mais intensa devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente.

Na Figura 11 mostra-se a diferença de desempenho entre as colunas ao comparar entrada e saídas das colunas C2 e C4. As concentrações nas torneiras de saída T_{21} e T_{41} foram sempre distintas ao longo do tempo, para todos os ciclos de batelada.

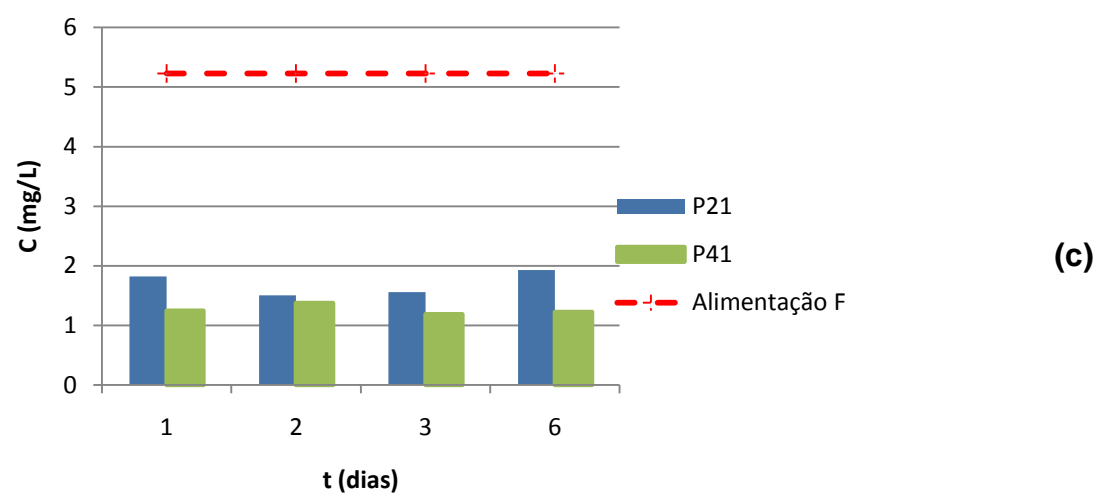
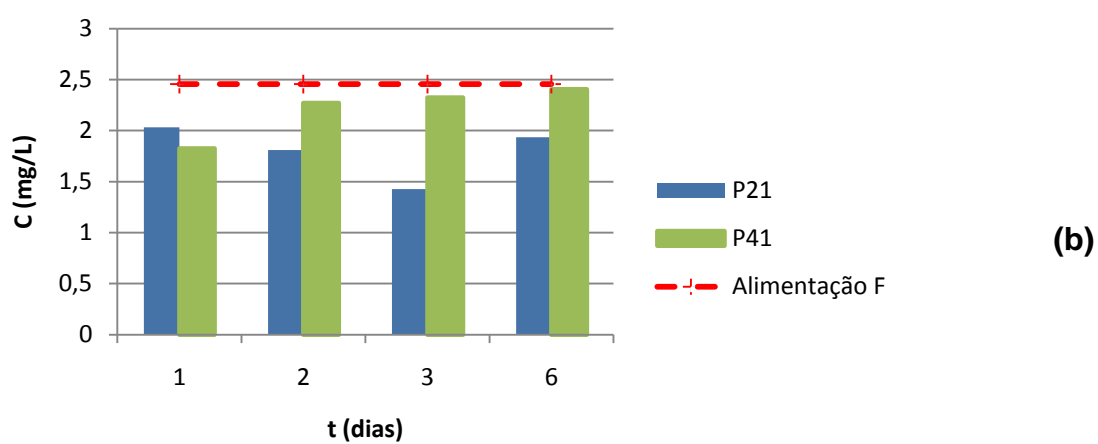
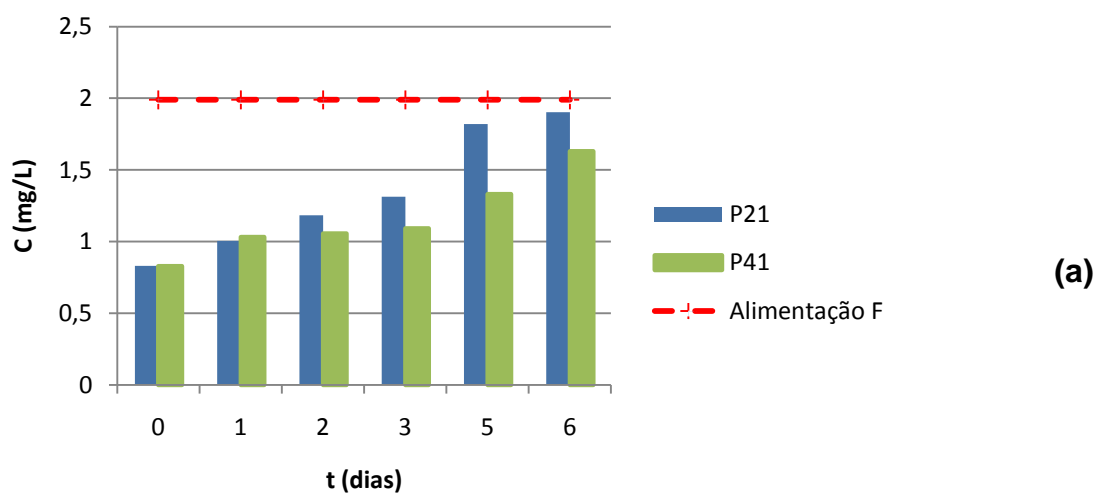


Figura 11 – Comparação entre as concentrações de fósforo na saída das colunas C2 e C4.

Além da diferença de desempenho entre as duas colunas, comparando os resultados obtidos no ensaio de adsorção, que predisseram uma eficiência de remoção de 70,9%, com os resultados dos ciclos de batelada, conclui-se que o regime de batelada não aproveita todo o potencial adsorptivo do sistema.

A estagnação do efluente na coluna ao longo dos dias não promove o contato efetivo entre sólido-líquido. Caberia ao gradiente de concentração, impulsionar a adsorção, ou seja, a alimentação de efluente com concentrações mais altas, aumentaria a eficiência de adsorção, como é o caso da Figura 11 (c).

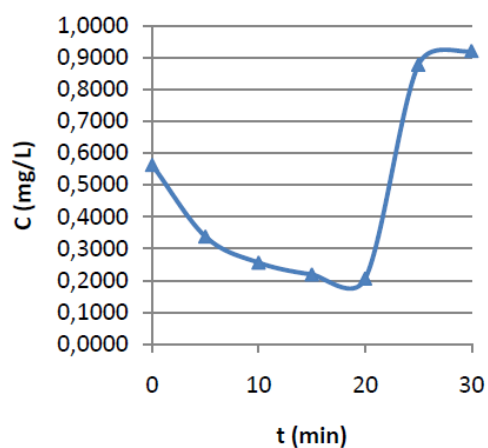
6.6 EFICIÊNCIA E VELOCIDADE DE REMOÇÃO EM REGIME DE SEMIBATELADA

Para o regime de semibatelada, foram alimentados 6,5 L de efluente da ETE de concentração C_0 igual a 5,22 mg P/L em cada coluna. A vazão inicial de C2 foi de 4,1 mL/s enquanto a vazão inicial de C4 foi aproximadamente a metade de C2, ou seja, 1,9 mL/s.

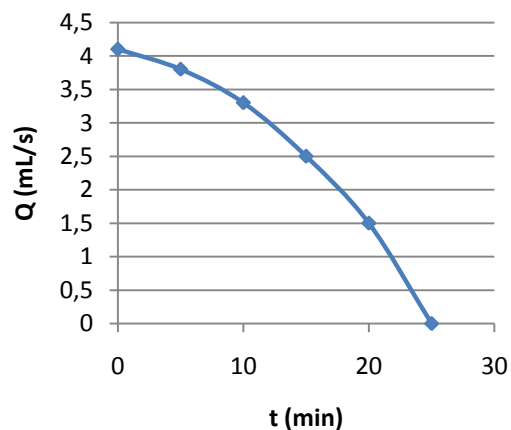
Tabela 5 – Concentrações de saída, vazões de saída, eficiências de remoção e parâmetros da Eq. 6.7 em função do tempo, para o regime de semibatelada.

t (min)	COLUNA							
	2				4			
	C (mg/L)	Q (mL/s)	C/C ₀	% Remoção	C (mg/L)	Q (mL/s)	C/C ₀	% Remoção
0	0,5633	4,1	0,1077	89,2%	0,3536	1,9	0,0676	93,2%
5	0,3383	3,8	0,0647	93,5%	0,2469	1,9	0,0472	95,3%
10	0,2562	3,3	0,0490	95,1%	0,2294	1,85	0,0439	95,6%
15	0,2191	2,5	0,0419	95,8%	0,1964	1,7	0,0376	96,2%
20	0,2062	1,5	0,0394	96,1%	0,1846	1,6	0,0353	96,5%
25	0,8783	0	0,1680	83,2%	0,1753	1,55	0,0335	96,6%
30	0,9215	0	0,1762	82,4%	0,1618	1,45	0,0309	96,9%
35	-	-	-	-	0,1580	1,45	0,0302	97,0%
40	-	-	-	-	0,1624	1,35	0,0311	96,9%
45	-	-	-	-	0,1515	1,2	0,0290	97,1%
50	-	-	-	-	0,1479	1,2	0,0283	97,2%
55	-	-	-	-	0,1588	0,65	0,0304	97,0%
60	-	-	-	-	0,1544	0	0,0295	97,0%

As concentrações de saída, as vazões de saída, as eficiências de remoção e os parâmetros da Eq. 6.7 obtidos em função do tempo estão descritos na Tabela 8. Os perfis de concentração e vazão são mostrados nas Figuras 12 e 13.

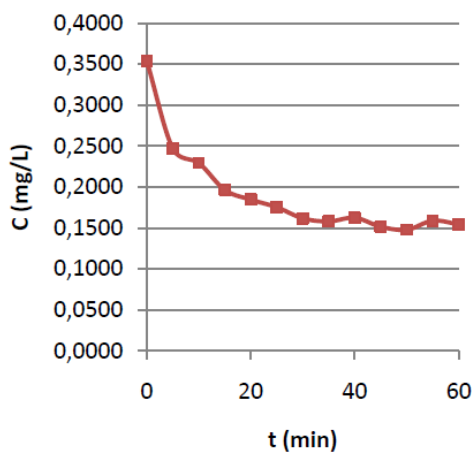


(a) Concentração de saída de fósforo em C2

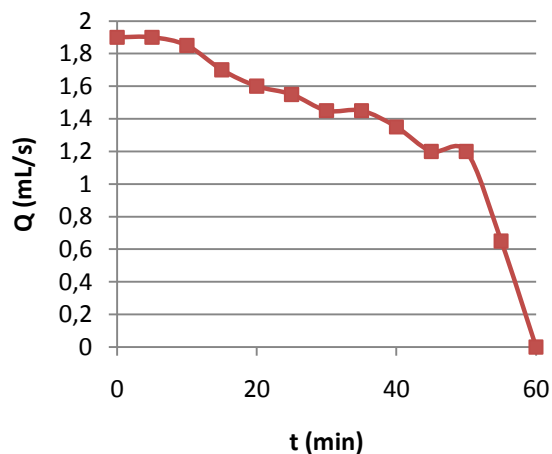


(b) Vazão de saída em C2

Figura 12 – Comportamento de C2 em semibatelada



(a) Concentração de saída de fósforo em C4



(b) Vazão de saída em C4

Figura 13 – Comportamento de C4 em semibatelada

Observa-se na Tabela 8 e nas Figuras 12 e 13 que ambas as colunas obtiveram boa eficiência de remoção de fósforo. Para C2 a eficiência média foi de 90,8% enquanto C4 obteve 96,3%.

Na literatura, a remoção de fósforo varia dos 79% aos 99%, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Eficiências de remoção de fósforo em sistemas utilizando conchas de ostra nos últimos anos.

Sistema	Eficiência de remoção	Autor
Batelada com solução sintética Colunas com solução sintética	83,4%	Seo <i>et al.</i> (2005)
Sistema em escala real em série, com lodo de alumínio e conchas de ostra	99,4%	Park <i>et al.</i> (2008)
Sistema em escala real em série, com lodo de alumínio e conchas de ostra	99.7%	Park <i>et al.</i> (2009)
Batelada com solução sintética e efluente de estação de tratamento. Uso de ostras pirolisadas.	98%	Lee <i>et al.</i> (2009)
Filtro biológico aerado suplementado por conchas de ostra	79,9% - 90,6%	Liu <i>et al.</i> (2010)

A amostragem em C2 dos pontos em $t = 25$ e $t = 30$ min foi realizada de maneira que a coluna estivesse inclinada, devido à baixa vazão. No entanto, ao inclinar a coluna, amostrou-se o líquido estagnado na região abaixo da torneira T_{21} . Logo, o aumento da concentração nesses dois pontos é justificado pelo acúmulo de fósforo na base da coluna C2.

O tempo de operação para C2, que possuía maior vazão, foi de 25 minutos e o tempo de operação de C4, 60 minutos. A maior vazão em C2 proporcionou uma velocidade de adsorção maior como mostra a Figura 14, representando o ajuste dos dados à Eq. 4.7. O ajuste foi realizado para C2 incluindo os pontos obtidos de $t=0$ até $t=20$ min. Para efeitos de comparação entre C2 e C4, considerou-se o mesmo intervalo de tempo para C4.

Na Figura 14 vemos que os coeficientes angulares diferiram em 37%, o que significa que k , que é a constante de velocidade de adsorção, foi maior para C2 do que para C4 no intervalo de tempo considerado. A correlação para ambos os ajustes foi semelhante.

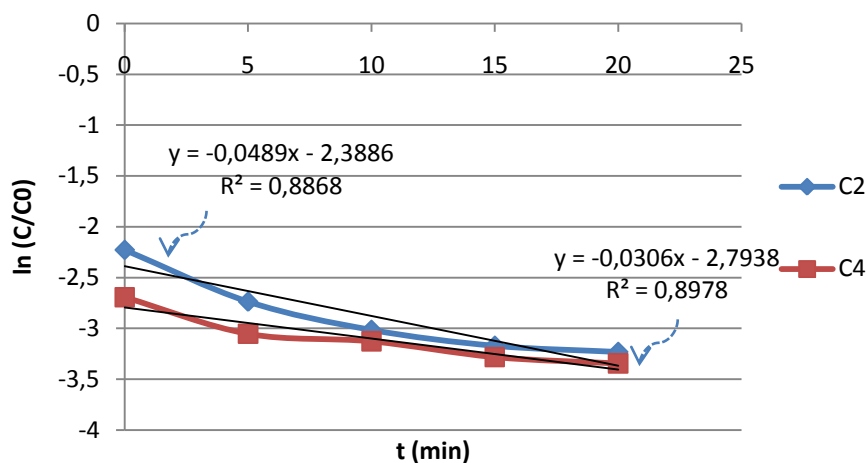


Figura 14 – Velocidades de adsorção.

Considerando um mesmo volume para ambas as colunas, possui maior tempo de residência a coluna que apresentar menor vazão. Com um maior tempo de residência tem-se um contato sólido-líquido mais efetivo. Logo, percebe-se que C4, com maior tempo de residência, apresentou desempenho superior à C2, que teve menor tempo de residência.

7 CONCLUSÃO

O sistema de wetlands não-plantadas com leito de areia e conchas de ostra obteve êxito na remoção de fósforo de efluentes.

Foi verificado que o aumento da porcentagem de conchas ostras incrementa a capacidade adsortiva do material. Para os ensaios de adsorção com solução padrão de fósforo de 50 mg/L e adsorventes contendo 0%, 25% e 50% em massa de conchas de ostra as porcentagens de remoção foram de, respectivamente, 52,1%, 74,7% e 92,7%.

O aumento da quantidade de conchas de ostra acarreta em um aumento da quantidade de cálcio no sistema por essas serem principalmente constituídas por carbonato de cálcio. O teor de cálcio, notoriamente associado ao aumento da capacidade adsortiva, foi determinado nas conchas de ostra do presente estudo como sendo igual a 83%.

Foi detectada a presença de 2,38 ppm de ferro nas amostras de areia agitadas em água e 11,02 ppm nas amostras agitadas em ácido nítrico. A presença de ferro pode indicar possibilidade de aumento na capacidade adsortiva do material. No entanto, a ausência de dados históricos correlacionando o teor de ferro em areia e a remoção de fósforo não permitiu a comparação dos resultados.

A remoção de fósforo prevista no ensaio de adsorção do par efluente da ETE Atuba Sul e adsorvente sólido contendo 50% em massa de conchas de ostra, foi de 70,9%. A redução da porcentagem de remoção em relação ao ensaio com a solução padrão foi provavelmente devida à presença de íons no efluente que podem competir pelos sítios adsortivos.

Nos ciclos de batelada as colunas C2 e C4, apesar de serem estruturalmente idênticas, não apresentaram reprodutibilidade nos resultados de remoção de fósforo. As concentrações de fósforo de saída em T₂₁ e T₄₁ foram sempre distintas. As porcentagens de remoção variaram de batelada para batelada, de 6,9% a 72,3%. As diferenças de remoção podem ser atribuídas à diferenças no fluxo hidráulico de ambas as colunas.

O perfil de concentração de fósforo após o tempo de equilíbrio de adsorção, mostrou que as torneiras inferiores T₂₁, T₄₁, T₄₂, T₄₃, T₄₄, a princípio com menor

concentração de fósforo, apresentaram uma tendência crescente de concentração de fósforo em detrimento da torneira de topo T₄₅, a única torneira a não permanecer coberta pelo leito. A explicação do fenômeno poderia ser o gradiente de concentração gerado ao longo da coluna, que teria criado uma força motriz difusiva no sentido das baixas concentrações, fazendo o fósforo migrar no sentido descendente.

Em regime de semibatelada associou-se a maior vazão à maior velocidade de remoção de fósforo. No entanto, em termos percentuais de remoção, a coluna C2 que operou com vazão inicial de 4,1 mL/s, obteve em média uma remoção de 90,8%. Já a coluna C4, que operou com vazão inicial de 1,9 mL/s obteve 96,3%.

As porcentagens de remoção em regime de semibatelada foram superiores às obtidas no ensaio de adsorção com efluente e nos ciclos de batelada. Provavelmente, a turbulência propiciada pelo escoamento permitiu o movimento das partículas do leito e um maior aproveitamento da área superficial das partículas, aumentando a capacidade adsorptiva do sistema. Além disso, proporção de massa adsorvente em relação ao volume de efluente, foi maior quando comparada ao ensaio de adsorção.

O sistema de *wetlands* apresentou problemas hidráulicos sendo freqüente a presença de bolhas de ar durante o escoamento. A análise granulométrica do material do leito permitiu a determinação do coeficiente de uniformidade (d_{60}/d_{10}). O valor obtido de 4,7 foi maior do que o recomendado pela literatura, apontando tendência à problemas no fluxo hidráulico e entupimento. Melhor hidrodinamicidade seria possível com o aumento do tamanho das partículas do leito.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

a) O manuseio das conchas de ostra requer cuidados. A presença de matéria orgânica propicia a emissão de odores desagradáveis e pode atrair insetos. É importante considerar a emissão de partículas finas durante a moagem das conchas de ostra. Recomenda-se o uso de máscaras de proteção ao manuseá-las.

b) Considerando os valores de concentração de fósforo obtidos após o tratamento com as *wetlands* verificou-se que estes ainda estariam em desacordo com os padrões de qualidade da água estabelecidos pelo CONAMA 357/05.

Posteriores estudos para melhoria do sistema, poderiam incluir o desenvolvimento de *wetlands* construídas trabalhando continuamente em série bem como a inserção de plantas no conjunto.

c) Seria necessário um estudo de longo prazo para determinar a durabilidade da capacidade adsortiva do material de recheio que, após o uso, poderia ser destinado à agricultura como fonte de cálcio e fósforo para os solos.

REFERÊNCIAS

ÁDÁM, K.; KROGSTAD, T.; VRALE, L.; SOVIK, A. K.; JENSSEN, P. D. Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P® - Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. **Ecological Engineering**, n. 29, p. 200–208, 2007.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM 208: Agregados - Determinação da composição granulométrica**. ABNT, 2003.

APHA-AWWA-WPCF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 20th edition, American Public Health/ American Water Works Association/ Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA, 1998.

ARIAS, C. A.; DEL BUBBA, M.; BRIX, H. **Phosphorus Removal by Sands for Use as a Media in Subsurface Flow Constructed Reed Beds**. *Wat. Res.* v. 35, n. 5, p. 1159-1168, 2001.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Atkins, Físico-Química, v2**. Tradução Edilson Clemente da Silva *et al.* Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Phosphorus removal in laboratory-scale unvegetated vertical subsurface flow constructed wetland systems using alum sludge as main substrate. **Water Science & Technology**, v.60, n.2 , 2009.

BRASIL. Resolução nº357, de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Ministério do Meio Ambiente.

BRASIL. Resolução nº430, de 17 de março de 2005. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Ministério do Meio Ambiente.

BRASIL. Portaria nº518 de 25 de março de 2004. **Ministério da Saúde**.

DEL BUBBA, M.; ARIAS, C.A.; BRIX, H. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. **Water Research**, v.37, p. 3390-3400, 2003.

EPA - Environment Protection Agency. Environmental Guidelines v.1, p.1-46, 1999.

FARAHBAKHSHAZAD N.; MORRISON G.M. Phosphorus removal in a vertical upflow constructed wetland system. **Water Science & Technology**, v.48, n.5, p. 43-50, 2003.

KORKUSUZ, E.; BEKLIOGLU, M.; DEMIRER, G. N. Treatment Efficiencies of the Vertical Flow Pilot-Scale Constructed Wetlands for Domestic Wastewater Treatment. **Turkish J. Eng. Env. Sci.**, n. 28, p. 333-344, 2004.

LEE, C.W.; KWON, H.B.; JEON, H.P.; KOOPMAN B. A new recycling material for removing phosphorus from water. **Journal of Cleaner Production**. n. 17. p. 683-687, 2009.

LIU, Yao-Xing, YANG, Tong Ou, YUAN, Dong-Xing, WU, Xiao-Yun. Study of municipal wastewater treatment with oyster shell as biological aerated filter medium. **Desalination**. v. 254 p.149-153, 2010.

MARTINS, A. A. A. **Fenômenos de Transporte em Meios Porosos: Escoamento Monofásico e Transporte de Massa**. Dissertação de doutorado. Universidade de Porto. Porto, 2006.

MATEUS, D.M.R.; PINHO, H.J.O. Phosphorus Removal by Expanded Clay - Six Years of Pilot-Scale Constructed Wetlands Experience. **Water Environment Research**, v. 82, n. 2, p. 128 - 137, 2010.

MELLO, R.M.Q. de. **Roteiro das aulas da disciplina CQ051 – Físico-Química Experimental II**. Curitiba: UFPR, 2008.

MEULEMAN, A. F.M.; VAN LOGTESTIJN, R.; RIJS, G. B.; VERHOEVEN J. T. Water and mass budgets of a vertical-flow constructed wetland used for wastewater treatment. **Ecological Engineering**, n. 20, p. 31-44, 2003.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 3.ed. Singapore, McGraw Hill, 1991.

MITSCH, W. J.; GOSSSELINK, J. G. **Wetlands**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.

OLIJNYK, D. P. **Avaliação da nitrificação e desnitrificação de esgoto doméstico empregando filtros plantados com macrófitas (wetlands) de fluxos vertical e horizontal – sistemas híbridos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2008.

PARK, W. H.; POLPRASERT C. Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for p removal. **Ecological Engineering** n. 34, p. 50-56, 2008.

PARK, W.H. Integrated constructed wetland systems employing alum sludge and oyster shells as filter media for P removal. **Ecological Engineering** n.3, p. 1275–1282, 2009.

PETRIELLI, F. A. S. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina**. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2008.

PROCHASKA, C.A.; ZOUBOULIS, A.I. Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate. **Ecological Engineering**, n. 26, p. 293–303, 2006.

SANT'ANNA, F. S. P. **Projeto Valorização dos Resíduos da maricultura. Sub Projeto 3: Soluções tecnológicas para o aproveitamento de conchas de ostras.** Florianópolis, 2007.

SEO, D. C.; CHON, J. S.; LEE, H. J.; HEO, J. S. Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. **Water Research**, n. 39, p. 2445- 2457, 2005.

SEZERINO, P. H. **Potencialidade dos filtros plantados com macrófitas (constructed wetlands) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical.** Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2006.

SILVA, S. C. **“Wetlands Construídos” de Fluxo Vertical com Meio Suporte de Solo Natural Modificado no Tratamento de Esgotos Domésticos.** Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Publicação PTARH.TD-003. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

VOHLA, C.; POLDVERE, E.; NOORVEE, A., KUUSEMETS, V.; MANDER, U. Alternative filter media for phosphorus removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. **J. Environ. Sci. Health A** 40, p. 1251–1264, 2005.

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**, 2009.

WESTHOLM, L. J. Substrates for phosphorus removal - Potential benefits for on-site wastewater treatment?. **Water Research**, n. 40, p. 23-36, 2006.

WHO (World Health Organization). **Water Pollution Control - A guide to the use of water quality management principles.** WHO/UNEP, 1st edition. London, 1997.

XU, D.; XU, J.; WU, J.; MUHAMMAD, A. Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems. **Chemosphere**, n. 63, p. 344-352, 2006.

YOON, G-L; KIM, B-T.; KIM, B-O; HAN, S-H. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**. n. 23, p. 825-834, 2003.