635 - ADSORÇÃO DE FÓSFORO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA POR COMPÓSITO CIMENTÍCIO EM FILTRO ADSORTIVO

Ronaldo Fia[(1)]
Engenheiro Agrícola e Ambiental e Doutor em Engenharia Agrícola (UFV). Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA.
Thainara de Souza Antônio
Engenheira Ambiental Sanitarista e mestra em Engenharia Ambiental (UFLA). Doutoranda em Engenahria Civil (UFV).
Mateus Pimentel de Matos
Engenheiro Agrícola e Ambiental e mestre em Engenharia Agrícola (UFV). Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA.
Fátima Resende Luiz Fia
Engenheira Agrícola (UFLA), mestra e doutora em Engenharia Agrícola (UFV). Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA.
Joaquina da Marcia Jaime Muchico
Engenheira Rural (Universidade Eduardo Mondlane, Moçambique). Mestra em Engenharia Ambiental e d outoranda em Recursos Hídricos (UFLA).

Endereço[(1)]**:** Departamento de Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia – Universidade Federal de Lavras – Lavras – Minas Gerais – 37.200-900 - Brasil - Tel: +55 (35) 3829-1028 - e-mail: ronaldofia@ufla.br

RESUMO

A remoção de fósforo (P) das águas residuárias pode ocorrer por processos biológicos ou químicos que demandam por energia ou produtos químicos que aumentam os custos do tratamento, ou ainda demandam por um controle minucioso do processo, e nem sempre alcançam eficiências satisfatórias. Neste contexto, a remoção de P por processos adsortivos em diferentes materiais que sido investigada em diversas pesquisas. O presente estudo teve o objetivo de avaliar a remoção de P de água residuária de suinocultura, por meio do filtro adsortivo, preenchido com compósitos cimentícios. Os compósitos foram confeccionados com 50% de cimento, 25% de lodo de ETA e 25% de zeólitas natural, com formato de tronco de pirâmide, e dimensões aproximadas de base inferior, base superior e altura de 1,08 cm, 1,86 cm, 2,86 cm. O filtro adsortivo foi confeccionado em PVC, com altura e diâmetro interno de 0,35 m e 0,05 m. Na base do filtro foi inserido cascalho com granulometria de 2 mm, seguida da camada de 10 compósitos, com massa tota de 139,1 g, finalizando com a camada de cascalho. A distância da última camada até a borda superior do filtro, foi de 0,05 cm. A água residuária de suinocultura (ARS) foi proveniente do tratamento secundário em reator anaeróbio, reator aeróbio e decantador secundário, e apresentou concentração média de 26,1 mg L^{-1} de P. A vazão aplicada no filtro foi de 6 mL min^{-1} em escoamento descendente durante 28 dias. O filtro adsortivo apresentou, em geral, concentração inicial variando de 25 a 30 mg L^{-1} de P. No primeiro momento, a concentração no equilíbrio quase não exibiu diferença em relação a concentração de entrada (eficiência de 9 a 10%), sendo o ocorrido justificado pelo tempo de estabilização do sistema. No oitavo dia, a eficiência alcançou 75%, e posteriormente 81,4% de eficiência. A massa de P que entrou (1147,5 mg) e saiu (617,0 mg) resultou em uma adsorção de 3,81 mg g^{-1}. Tais valores, fizeram com que a eficiência total do sistema, para 28 dias de funcionamento, alcançasse 46,2% para a remoção do total de P aplicado no filtro. Embora o tempo de avaliação do presente estudo tenha sido reduzido, os resultados apontaram que a unidade experimental pode fortemente atuar como auxiliadora em etapas terciárias, cumulando cargas consideráveis de P, o que colabora para minimizar o desenvolvimento de estados de trofia em águas superficiais.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento terciário, lodo de ETA, zeólita, fosfato, adsorvente.

INTRODUÇÃO

Unidades de tratamento de efluentes, especialmente as terciárias, conduzem para a redução das concentrações de fósforo (P) e nitrogênio (N). No entanto, elas podem apresentar limitações para a redução dos nutrientes, principalmente devido às maiores concentrações observadas em efluentes agroindustriais. Assim, P e N em conjunto, e em considerável concentração em águas superficiais, podem colaborar para o desenvolvimento de diferentes estágios de trofia, comprometendo a qualidade das águas.

Neste contexto, alguns estudos ainda em escala de bancada, tem abordado a confecção de unidades complementares. Filtros adsortivos surgem com a perspectiva de assemelhar-se em algumas condições já adotadas em unidades do tipo *wetlands* construídos. A exemplo, a escolha da estrutura vertical ou horizontal, e o emprego de material suporte dos mais diversificados no interior da unidade. O preenchimento do filtro com a adição de diferentes materiais adsortivos, desenvolvidos para este fim, tendem a otimizar o processo de remoção de nutrientes.

TRAN et al. (2023) realizaram o reaproveitamento do resíduo de construção civil, apontando que este apresentou potencial para remoção de P em efluente. O cimento foi o principal componente do resíduo testado. Outros dois materiais, também têm se destacado para aplicação na técnica da adsorção, sendo estes, o lodo de estação de tratamento de água (ETA) e a zeólita natural. A atuação benéfica do lodo e das zeólitas, para a remoção de P em efluentes pode ser verificada nos estudos de SALEHIN et al. (2020) e DE ARAÚJO et al. (2020).

OBJETIVOS

Neste contexto, o presente estudo teve o objetivo de avaliar a remoção de P de água residuária de suinocultura, por meio do filtro adsortivo, preenchido com compósitos cimentícios.

METODOLOGIA UTILIZADA

Materiais adsorventes

O lodo foi adquirido em uma ETA municipal, composta por ciclo completo de tratamento. Após a coleta, o material foi disposto no leito de secagem, permanecendo por 45 dias e finalizado este tempo, ele foi destorroado. A padronização granulométrica, ocorreu para o lodo e as zeólitas natural, ambos em peneiras de 2 mm. O cimento escolhido, foi o Portland CP II – E32 adquirido de forma comercial assim como as zeólitas.

Produção dos compósitos

A mistura dos três materiais (cimento, zeólitas e lodo) foi realizada manualmente e posteriormente a esta etapa, a massa cimentícia foi disposta em bandejas plásticas de plantio multicelulares, com capacidade para 162 células. O desmolde foi efetuado no 7º dia, seguido do processo contínuo de cura externamente às bandejas, até o 28º dia. O compósito confeccionado conteve 50% de cimento, 25% de lodo e 25% de zeólitas natural, sendo a condição final de aplicação podendo ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 – Compósitos aplicados ao filtro adsortivo.

Aparato experimental

O aparato experimental foi constituído dos seguintes itens: unidade de armazenamento e filtro adsortivo (Figura 2).

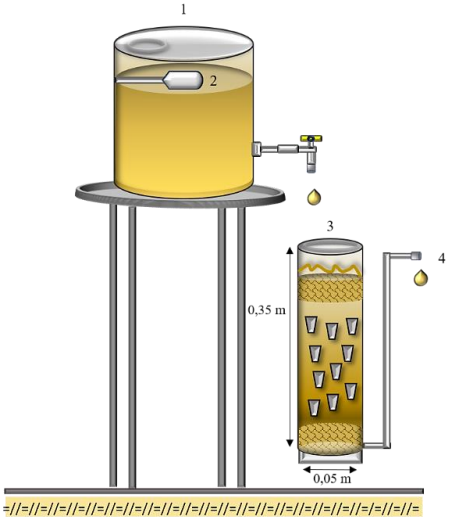

Figura 2 - Desenho esquemático do aparato experimental, composto por unidade de armazenamento temporário (1) e boia niveladora (2), filtro adsortivo integrado com duas camadas de cascalho e os compósitos (3), saída da unidade filtrante com o ponto de coleta (4).

O filtro adsortivo foi confeccionado com policloreto de vinil (PVC), cujas dimensões altura e diâmetro interno, foram de 0,35 m e 0,05 m respectivamente. A estrutura interna da unidade de tratamento, foi dividida em três seções. A primeira camada, localizada na base do filtro, constituiu-se de cascalho com granulometria de 2 mm, seguida da camada de 10 compósitos, com massa tota de 139,1 g, finalizando com a camada de cascalho. A distância da última camada até a borda superior do filtro, foi de 0,05 cm.

A água residuária de suinocultura (ARS) foi proveniente do tratamento secundário em reator anaeróbio, reator aeróbio e decantador secundário, e apresentou as seguintes características médias: pH de 7,7; 178 mg L^{-1} de DQO, 26,1 mg L^{-1} de PO_4^{3-} e 5,0 mg L^{-1} de NTK.

A ARS, ao deixar a unidade de armazenamento temporário, com vazão aplicada de 6 mL min^{-1} em escoamento descendente, percolou no interior da unidade filtrante, e subsequente a adsorção de P pelos compósitos, a ARS foi direcionada, externamente ao filtro, por mangueira de PVC até a parte superior do filtro. Ressalta-se que o filtro operou de forma saturada. Durante 28 dias consecutivos coletou-se amostra afluente e efluente do filtro, realizando a análise de fosfato pelo método ácido ascórbico (APHA, AWWA e WEF, 2012).

A avaliação da adsorção de P no sistema com água residuária de suinocultura foi por meio da quantidade máxima de adsorção (Qe), calculada considerando os seguintes aspectos: concentração inicial Ci e a concentração no equilíbrio (Ce), a massa de P da entrada (MP Ci) e saída (MP Ce), ambas para o volume total de ARS de 40 L. Para a diferença entre estas, obteve-se a massa de P retida (MP retida). Seguidamente, pelo cálculo entre a razão da massa retira e massa total dos compósitos (MC).

A quantidade adsorvida de P e a eficiência de remoção foram calculadas utilizando as equações 1 e 2.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

$$E\ (\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

em que: Q_e é a massa adsorvida de P (expressa como fosfato) por massa de adsorvente (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial do soluto (mg L^{-1}); C_{eq} é a concentração do soluto em equilíbrio (mg L^{-1}); m, a massa de adsorvente (g); V, o volume da solução (L); e E (%) é a eficiência de remoção de fosfato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho da adsorção do filtro adsortivo com os compósitos, pode ser visualizado na Tabela 1 e Figura 3.

Tabela 1 - Resultados dos ensaios de adsorção de P em água residuária de suinocultura em compósitos cimentícios confeccionados com diferentes quantidades e lodo de ETA e zeólitas.

Monitoramento (dias)	Ci (mg L^{-1})	Ce (mg L^{-1})	pH Ci	pH Ce	E (%)
1	25,65	23,33	7,8	7,7	9,0
2	25,70	23,05	7,7	7,7	10,3
3	26,31	23,52	7,7	7,6	10,5
8	28,06	6,85	7,9	8,4	75,5
9	28,26	16,31	8,0	7,9	42,2
10	27,69	17,54	8,3	8,6	36,6
11	27,88	14,78	7,8	8,5	46,9
14	28,13	23,51	7,7	7,5	16,4
15	28,72	6,50	8,8	8,5	77,3
16	30,61	10,40	8,2	8,3	66,0
18	30,34	10,22	8,4	8,8	66,3
21	30,94	11,11	8,1	8,1	64,0
22	30,05	17,64	8,4	8,7	41,3
23	29,83	15,64	7,7	7,8	47,5
24	28,89	11,69	8,1	8,4	59,5
25	29,75	5,52	8,3	8,8	81,4
28	30,86	24,67	8,3	8,4	20,0

Em que: C1: Concentração inicial (mg L^{-1}); Ceq: Concentração no equilíbrio após o processo adsortivo no filtro (mg g^{-1}); pH Ci: Potencial hidrogeniônico da ARS de entrada; pH Ce: Potencial hidrogeniônico da ARS após adsorção; E (%): Eficiência.

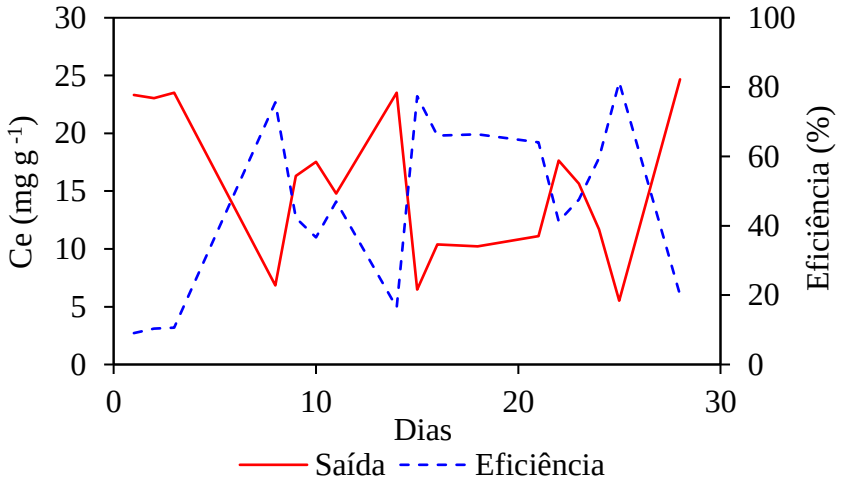

Figura 3 - Monitoramento do filtro adsortivo com compósitos para a adsorção de fosfato presente na água residuária de suinocultura.

O filtro adsortivo apresentou, em geral, concentração inicial variando de 25 a 30 mg L^{-1} de P. No primeiro momento, a concentração no equilíbrio quase não exibiu diferença em relação a concentração de entrada, sendo o ocorrido justificado pelo tempo de estabilização do sistema. Assim, esta fase conduziu para obter eficiências reduzidas nos dias iniciais de funcionamento da unidade, cerca de 9% a 10,5%. Ressalta-se que alguns dias do

período de monitoramento, não foram exibidos nos resultados em razão de apresentar valores não diferenciáveis da leitura do dia anterior ou posterior a avaliação.

Neste contexto, no oitavo dia, a unidade adsortiva proporcionou o primeiro pico considerável de eficiência de 75%, revelando que primeiro estágio adsortivo foi alcançado, e que parte dos sítios de adsorção dos compósitos foram preenchidos pela molécula do adsorvato. A partir da constatação do primeiro pico de eficiência, 2% e 4,4% foram os acréscimos correspondentes às duas últimas etapas do período de monitoramento, considerando como parte do segundo e terceiro estágio de adsorção, com 77% e 81,4% de eficiência respectivamente.

Notavelmente, a concentração no equilíbrio passou por quatro estágios de adsorção bem definidos, sendo o período de estabilização com Ce de 23,33 mg L^{-1} de fosfato, estágio I, estágio II (6,85 mg L^{-1}), estágio III (6,50 mg L^{-1}), estágio IV (5,52 mg L^{-1}) e a fase final em que Ce apresentou proximidade com o valor notificado na fase inicial com 24,6 mg L^{-1}, finalizando o tempo de monitoramento.

Em termos de eficiência, o desempenho do processo adsortivo com o uso da unidade de tratamento, esteve em proximidade com os valores exibidos por HANNA et al. (2023) para uma unidade filtrante com material cimentício, em que a remoção foi de 79% de P, tratando uma água residuária agroindustrial. De forma semelhante, o filtro elaborado por RONI et al. (2021) carregado com adsorvente cimentício, conduziu à redução de P inicial de 20 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1}, eficiências de 76,9% e 74,9%, respectivamente.

TRAN et al. (2023) realizaram o reaproveitamento de resíduos cimentício advindo da construção civil, empregando em um sistema de filtração, em que os adsorventes submetidos à concentração inicial de 30 mg L^{-1} de P, resultou em eficiências que variaram de 80% a 92%.

Em geral, para o presente estudo, tendo em vista a massa de P que entrou e saiu do sistema (MP Ce) com valores de 1147,5 mg e 617,0 mg, respectivamente, a massa de P retida (MP retida) de 530,4 mg, conduziram para que a concentração média no equilíbrio (Ce) resultasse em 15,4 mg g^{-1}, totalizando um quantitativo adsorvido de 3,81 mg g^{-1}. Tais valores, proporcionaram com que a eficiência total do sistema para 28 dias de funcionamento, alcançasse 46,2%.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O filtro adsortivo desempenhou a redução de P em efluente de suinocultura de forma satisfatória. Em geral, houve remoção de 46% da massa aportada de P ao filtro durante os 28 dias de monitoramento. Neste aspecto, os compósitos apresentaram comportamento favorável para a remoção de P, apontando que a combinação de cimento, lodo e zeólitas natural, podem bem atuar como meio suporte adequado para a redução de nutrientes.

Embora o tempo de avaliação do presente estudo tenha sido reduzido, os resultados apontaram que a unidade experimental pode fortemente atuar como auxiliadora em etapas terciárias, cumulando cargas consideráveis de P o que colabora para minimizar o desenvolvimento de estados de trofia em águas superficiais.

Portanto, considera-se que as remoções de P obtidas foram satisfatórias para o espaço de tempo avaliado, o que abre margem para explorar períodos maiores e outras dimensões da unidade, em maior escala. Como bem apresentado o potencial dos compósitos cimentícios na remoção de P, recomendações para melhor replicação do estudo, devem ser investigadas, tais como, avaliar a capacidade de colmatação das vias porosas do material, tempo de durabilidade dos mesmos visto que, são preservados em constante saturação na unidade, e associação entre a técnica adsortiva e microbiológica, investigando se há formação de biofilme aderido aos compósitos, e em comprovação, se este traria otimização a remoção de P ou se promoveria interferentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG (APQ-02037-22) e a CAPES pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - Water Environment Federation. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 22nd ed. Washington, DC, 2012.

DE ARAÚJO, T. P., QUESADA, H.B.; BERGAMASCO, R.; VARESCHINI, D.T.; DE BARROS, M.A.S.D. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. *Bioresource Technology*, v. 310, 2020, p. 123399.

HANNA, R. A.; BORNE, K.; GERENTE, C.; ANDRES, Y. Recycled cellular concrete to improve phosphorous removal by floating treatment wetlands: A pilot experiment for meat-processing factory's wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, v. 53, 2023, p. 103766.

RONI, N.A; ADNAN, S.H.; HAMIDON, N.; ISMAIL, T.N.H.T. The vertical recycled concrete aggregate filter for removal of phosphorus in wastewater. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v.646, 2021, p. 012038.

SALEHIN, S.; KULANDAIVELU, J.K.; REBOSURA JR, M.; VAN DER KOLK, O.; KELLER, J.; DOEDERER, K.; GERNJAK, W.; DONOSE, B.C.; YUAN, Z.; PIKAAR, I. Effects of aging of ferric-based drinking water sludge on its reactivity for sulfide and phosphate removal. *Water Research*, v. 184, 2020, p. 116179.

TRAN, H. S.; VIET, N.T.T.; DUONG, T.H.; NGUYEN, L.H.; KAWAMOTO, K. Autoclaved aerated concrete grains as alternative absorbent and filter media for phosphorus recovery from municipal wastewater: A case study in Hanoi, Vietnam. *Environmental Technology & Innovation*, v. 31, 2023, p. 103175.