



## II-480 - AVALIAÇÃO DE CASCAS DE OSTRAS COMO MATERIAL DE ENCHIMENTO DE BIOFILTROS AERADOS SUBMERSOS PARA NITRIFICAÇÃO DE ESGOTOS SANITÁRIOS

**Maria Elisa Magri<sup>(1)</sup>**

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Engenharia Ambiental da UFSC (PPGEA/UFSC). Doutoranda em Engenharia Ambiental PPGEA/UFSC.

**Joceli Gorrezen Zaguini Francisco**

Formada em ciências contábeis pela Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALE). Técnica Ambiental pelo Centro Educacional Professor Padre Quirino (POSITEC). Bolsista DTI-III - CNPq.

**Sandra Regina Alexandre Ramos**

Acadêmica do curso de graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista IC - CNPq.

**Luiz Sérgio Philippi**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutor em Saneamento Ambiental pela Université de Montpellier I (França). Pós-doutor pela Université de Montpellier II (França). Professor Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Campus Universitário, Trindade - UFSC. Depto de Engenharia Sanitária e Ambiental – Grupo de Estudos em Saneamento Descentralizado - Florianópolis - SC – CEP: 88040-970 - Brasil - Tel: + 55 (48) 3721.7696 e-mail: mariaelisamagri@yahoo.com.br

### RESUMO

Os reatores aerados com biomassa fixa atualmente representam papel significativo como alternativa tecnológica para o tratamento de esgotos sanitários. Existem algumas questões potenciais a serem exploradas nestes reatores, dentre elas, a necessidade de se pesquisar o uso de novos materiais de preenchimento. Neste contexto, será explorada neste trabalho a aplicação de cascas de ostras como meio suporte, ou material de preenchimento, de biofiltros aerados submersos (BAS). A unidade experimental foi composta por dois BAS preenchidos com cascas de ostras. O esgoto que alimentava os reatores era bombeado da rede pública e tratado primariamente por um decanto-digestor. Os dois biofiltros foram diferenciados em função do meio suporte. O BAS 1 foi preenchido com cascas de ostras de diâmetro longitudinal (maior diâmetro) variando entre 5 e 10 cm, sendo que estas cascas já tinham sido utilizadas como meio suporte por 8 meses no mesmo reator, no ano de 2006. O BAS 2 foi preenchido com cascas de ostras com diâmetro longitudinal entre 4 e 6 cm, sendo esta a primeira utilização das mesmas. Os biofiltros tinham fluxo ascendente e volume útil de 200L e 40L de meio suporte cada. O período de operação do sistema que gerou os dados apresentados neste trabalho foi de fevereiro a dezembro de 2008, totalizando 300 dias. A operação foi dividida em duas fases, onde foram variados os tempos de detenção hidráulica nos reatores e as taxas hidráulicas aplicadas. Para determinação das interações entre o meio suporte e a fase líquida dos biofiltros foram realizadas análises para determinação do desgaste das cascas de ostras em função do “consumo” de carbonato de cálcio pelo processo de nitrificação. Foram realizadas as seguintes análises físicas, químicas e de avaliação microestrutural por imagem nas cascas de ostras: Perda de massa e descarbonatação; Microscopia eletrônica de varredura - MEV; Espectrometria por fluorescência de raios x - FRX; e, Espectrometria por difratometria de raios x - DRX. Estas análises foram realizadas com amostras das cascas de ostras em dois estágios, antes do preenchimento dos reatores e após o término do experimento. Os biofiltros mantiveram uma ótima capacidade de tamponamento, mesmo com uma intensa atividade nitrificante nos reatores, o que foi possibilitado pelas cascas de ostras. Por meio das análises realizadas, verificou-se que as cascas sofreram uma perda de massa ao longo do experimento, no entanto, esta perda foi uniforme, ou seja, partes proporcionais de todos os seus constituintes foram perdidas e não somente o carbonato de cálcio, o que garante que ao longo do tempo as cascas não perderão sua função de agente tampão, apesar de diminuírem em volume.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biofiltro aerado submerso, Cascas de ostras, nitrificação, esgoto sanitário.



## INTRODUÇÃO

Os reatores aerados com biomassa fixa atualmente representam papel significativo como alternativa tecnológica para o tratamento de esgotos sanitários. Existem algumas questões potenciais a serem exploradas nestes reatores, dentre elas, a necessidade de se pesquisar o uso de novos materiais de preenchimento.

Neste contexto, e visando aproveitar potencialidades locais, será explorada neste trabalho, a aplicação de cascas de ostras como meio suporte, ou material de preenchimento, de biofiltros aerados submersos. Segundo relatório da Epagri (Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A.) do ano de 2004, o estado de Santa Catarina é responsável por 95% da produção nacional de moluscos, incluindo ostras, mexilhões e vieiras. O município de Florianópolis responde por 83% da produção de ostras no estado, correspondendo à aproximadamente 1 milhão de dúzias produzidas anualmente. A maior parte das conchas resultantes do consumo destes moluscos são dispostas de forma inadequada no ambiente, ou são utilizadas em atividades que lhe agregam pouco valor, o que justifica a pesquisa de novas formas de aproveitamento deste resíduo. Aliada a esta situação, as cascas de ostras são compostas basicamente por carbonato de cálcio, o que teoricamente, auxiliará no processo biológico de remoção de nitrogênio (nitrificação) nos biofiltros aerados submersos.

Dentro desta perspectiva, o objetivo deste trabalho foi a avaliação das cascas de ostras como material de enchimento e meio suporte para adesão de microorganismos em biofiltros aerados submersos (BAS), para nitrificação de esgotos sanitários.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Unidade Experimental

A unidade experimental foi composta por dois biofiltros aerados submersos preenchidos com cascas de ostras. O esgoto que alimentava os reatores era bombeado da rede pública e tratado primariamente por um decanto-digestor. Os dois biofiltros foram diferenciados em função do meio suporte. O BAS 1 foi preenchido com cascas de ostras de diâmetro longitudinal (maior diâmetro) variando entre 5 e 10 cm, sendo que estas cascas já tinham sido utilizadas como meio suporte por 8 meses no mesmo reator, no ano de 2006. O BAS 2 foi preenchido com cascas de ostras com diâmetro longitudinal entre 4 e 6 cm, sendo esta a primeira utilização das mesmas.

Os biofiltros tinham fluxo ascendente e volume útil de 200L e 40L de meio suporte cada.

O período de operação do sistema que gerou os dados apresentados neste trabalho foi de fevereiro a dezembro de 2008, totalizando 300 dias. A operação foi dividida em duas fases, onde foram variados os tempos de detenção hidráulica nos reatores e as taxas hidráulicas aplicadas. A Tabela 1 apresenta os parâmetros operacionais que caracterizaram as fases do sistema.

**Tabela 1: Parâmetros operacionais que caracterizaram as fases 1 e 2 de operação do sistema.**

Parâmetros operacionais	Fase 1		Fase 2	
	BAS 1	BAS 2	BAS 1	BAS 2
Vazão (L/h)	13,2	13,2	26,4	26,4
TDH (h)	15	15	7,5	7,5
OD (mg/L)	3,0 – 6,0	3,0 – 6,0	3,0 – 6,0	3,0 – 6,0
COV (gDQO/m <sup>3</sup> .dia)	370	370	372	372
TAS (m/h)	2,6	2,6	5,3	5,3

Os parâmetros físico-químicos avaliados no esgoto afluente e efluente dos biofiltros foram: pH, DQO total, alcalinidade total, sólidos suspensos totais e série nitrogenada inorgânica. As análises realizadas ao longo da operação foram confrontadas com a avaliação das condições do meio suporte, que teoricamente sofre alterações ao longo do tempo em função do processo de nitrificação. As análises foram realizadas segundo recomendações do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, APHA 1998, com exceção do nitrogênio nitrato, que foi realizado seguindo a metodologia descrita em Vogel, 1981.



### Análises do meio suporte dos biofiltros

Como o objetivo deste trabalho foi a determinação das interações entre o meio suporte e a fase líquida dos biofiltros, foram realizadas análises para determinação do desgaste das cascas de ostras em função do “consumo” de carbonato de cálcio pelo processo de nitrificação. Este dado é importante para a avaliação de viabilidade do uso das cascas de ostras como meio suporte para reatores biológicos, pois, sendo um material não inerte as cascas podem variar suas características ao longo do tempo, modificando sua eficiência na função que lhe foi atribuída.

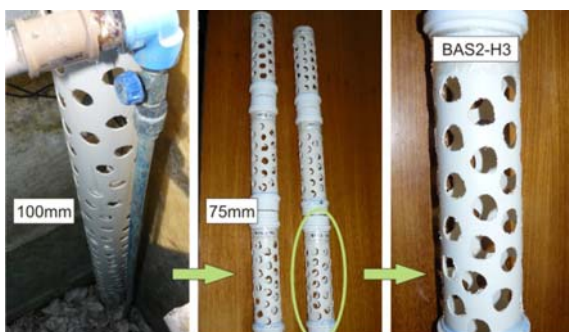
Foram realizadas as seguintes análises físicas, químicas e de avaliação microestrutural por imagem nas cascas de ostras: Perda de massa e descarbonatação; Microscopia eletrônica de varredura - MEV; Espectrometria por fluorescência de raios x - FRX; e, Espectrometria por difratometria de raios x - DRX.

Estas análises foram realizadas com amostras das cascas de ostras em dois estágios, antes do preenchimento dos reatores e após o término do experimento, ou seja, com 300 dias de operação.

### Perda de massa e descarbonatação

A análise de perda de massa e perda de massa específica por descarbonatação foi realizada por meio da medição da diferença de massa de uma amostra em um determinado intervalo de tempo.

Para realização desta análise, um aparato foi montado dentro dos biofiltros para acomodação das cascas de ostras em três profundidades diferentes. Três coletores de 40 cm cada foram confeccionados em tubos de PVC de 75 mm e posicionados em alturas diferentes dentro de um tudo de PVC de 100 mm, dentro dos reatores. Os tubos foram perfurados para que o contato entre as cascas de ostras com efluente e ar fosse o mais semelhante possível do restante do leito filtrante. As Figuras 1 e 2 apresentam o aparato para coleta das cascas de ostras verticalmente nos reatores.



**Figuras 1: Aparato para coleta de cascas de ostras dos reatores.**



**Figuras 2: Coletor posicionado dentro dos reatores - biofiltros 1 e 2.**

No início do experimento, antes da partida dos reatores, cada um dos três coletores dos biofiltros foi preenchido com cascas de ostras, as quais foram lavadas com água corrente e secas em estufa a 105° C pelo período de 24 horas, método estabelecido pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998) para determinação dos sólidos totais de uma amostra sólida com constância de massa. Estas cascas foram levadas ao dessecador e pesadas unitariamente em balança de precisão. No BAS 1 foram colocadas quatorze cascas em cada coletor e no BAS 2 vinte cascas.

Ao final dos trezentos dias de operação do experimento os coletores foram esvaziados, e as cascas de ostras foram analisadas. Primeiramente estas foram lavadas com água corrente para a remoção do biofilme, e em seguida foram submetidas ao mesmo procedimento inicial de secagem em estufa a 105°C durante 24 horas. Após a secagem as cascas foram resfriadas em dessecadores e pesadas unitariamente em balança de precisão. A perda de massa das cascas de ostras foi estimada pela diferença entre os pesos iniciais e finais.

Após a análise de perda de massa as cascas foram submetidas à análise de perda de massa por descarbonatação. A descarbonatação térmica do carbonato de cálcio presente nas cascas de ostras é uma reação exotérmica, e ocorre na temperatura de 750°C, segundo a equação 1:



Equação (1)

Com a descarbonatação, o carbonato de cálcio perde o carbono inorgânico constituinte na forma de gás carbônico, restando somente o metal formador óxido de cálcio. A estrutura cristalina da calcita, formada pelo carbonato de cálcio, é responsável pela resistência mecânica natural das cascas de ostras, sendo assim, com a descarbonatação as mesmas perdem toda sua resistência, sendo facilmente transformadas em pó.

Três cascas de ostras de cada reator, uma de cada coletor, foram selecionadas aleatoriamente para a análise. Juntamente com estas amostras, foram utilizadas as mesmas quantidades de cascas iniciais de cada reator. Sendo assim as amostras analisadas foram: Amostra 1 - três cascas iniciais do BAS 1, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; Amostra 2 - três cascas finais do BAS 1 (após 300 dias de operação), uma de cada coletor; Amostra 3 - três cascas iniciais do BAS 2, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; e, Amostra 4 - três cascas finais do BAS 2 (após 300 dias de operação), uma de cada coletor.

Todas as amostras após secas em estufa foram pesadas e levadas a um forno tipo mufla. As amostras foram dispostas no forno, e a temperatura foi elevada gradativamente até atingir 750°C. A partir desta temperatura as amostras foram deixadas uma hora na mufla para que ocorresse o processo de descarbonatação completa. A perda de massa das cascas por descarbonatação foi estimada, então, pela diferença entre os pesos iniciais e finais.

#### Microscopia eletrônica de varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura - MEV (*Scanning Electron Microscope, SEM*), é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras sólidas. Foram realizadas análises no MEV das cascas de ostras, com objetivo de verificar se houveram modificações microestruturais e de composição química elementar após o período de contato com o esgoto.

As análises foram realizadas por Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Phillips® modelo XL30, e foram considerados níveis de aumento de 100x a 1000x. Foram realizadas micrografias e análise química das seguintes amostras: Amostra 1 - cascas iniciais do BAS 1, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; Amostra 2 - cascas finais do BAS 1, ou seja, após 300 dias de operação; Amostra 3 - cascas iniciais do BAS 2, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; e, Amostra 4 - cascas finais do BAS 2, ou seja, após 300 dias de operação.

As amostras foram preparadas por meio de secagem em estufa a 105°C por uma hora, e recobertas com uma camada de pó de ouro.

Para análise química foram utilizadas 4 cascas de ostras selecionadas aleatoriamente para formação de cada amostra. As cascas foram trituradas manualmente resultando em uma amostra em forma de pó, com tamanho de partícula em torno de 40 micras. Cada amostra foi analisada em triplicata, ou seja, foram escolhidas três microregiões diferentes e repetidas as análises químicas.

Para análise microestrutural de imagem as cascas de ostras estavam brutas, sendo somente partidas em pedaços de aproximadamente 1,5 mm de diâmetro. A parte analisada foi a camada côncava, pois é onde ocorre a maior formação de biofilme sendo, portanto, a parte mais “afetada” da casca da ostra.

#### Espectrometria por fluorescência de raios x - FRX

A espectrometria por fluorescência de raios x é o método usual utilizado para determinação da composição química dos materiais argilosos em geral. Ela foi utilizada para determinar a ocorrência de modificações, ou não, na composição química das cascas de ostras iniciais e finais, na mesma lógica em que foram realizadas as análises descritas nos itens anteriores.

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios x por dispersão de onda, marca Phillips® modelo PW2400.

Foram realizadas análises das seguintes amostras: Amostra 1 - cascas iniciais do BAS 1, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; Amostra 2 - cascas finais do BAS 1, ou seja, após 300 dias de operação; Amostra



3 - cascas iniciais do BAS 2, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; e, Amostra 4 - cascas finais do BAS 2, ou seja, após 300 dias de operação.

Para a análise foram utilizadas 4 cascas de ostras selecionadas aleatoriamente para formação de cada amostra, e estas, da mesma forma que para análise no MEV e difratômetro, foram trituradas manualmente resultando num pó, com tamanho de partícula em torno de 40 micras. A seguir foram pesados 2 g de cada amostra, os quais foram prensados e transformados em pastilhas de 2 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura.

Os óxidos determinados pela técnica foram: óxido de silício -  $\text{SiO}_2$ ; óxido de alumínio -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; óxido de ferro -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; óxido de cálcio -  $\text{CaO}$ ; óxido de sódio -  $\text{Na}_2\text{O}$ ; óxido de potássio -  $\text{K}_2\text{O}$ ; óxido de magnésio -  $\text{MnO}$ ; óxido de manganês -  $\text{MgO}$  e óxido de fósforo -  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### **Espectrometria por difratometria de raios x - DRX**

A técnica de difração de raios x foi utilizada para determinar se houveram modificações na estrutura cristalina das cascas de ostras, na mesma lógica em que foram realizadas as análises descritas anteriormente.

O equipamento utilizado foi um Difratômetro Philips® modelo X'Pert, com radiação Cu K alfa =  $1,5418 \text{ \AA}$ , e geometria theta-2theta. A varredura foi determinada com "spinning" (amostra girando em torno do eixo z), com passo de 0,02 graus e tempo de passo de 2 segundos.

A identificação das fases cristalinas foi realizada pelo operador do aparelho, profissional especializado em análise de microestruturas cristalinas.

Foram realizadas análises das seguintes amostras: Amostra 1 - cascas iniciais do BAS 1, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; Amostra 2 - cascas finais do BAS 1, ou seja, após 300 dias de operação; Amostra 3 - cascas iniciais do BAS 2, ou seja, antes do preenchimento dos reatores; e, Amostra 4 - cascas finais do BAS 2, ou seja, após 300 dias de operação.

Para as análises foram utilizadas 4 cascas de ostras selecionadas aleatoriamente para formação de cada amostra, e estas, foram trituradas manualmente resultando num pó, com tamanho de partícula em torno de 40 micras.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Estão apresentados na Tabela 2 os principais resultados obtidos referentes aos desempenhos dos biofiltros nas duas fases operacionais, em termos de remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrificação.

**Tabela 2: Resultados obtidos nos BAS de acordo as fases operacionais às quais foram submetidos (n=22).**

Parâmetros operacionais e analíticos	BAS 1		BAS 2	
	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
TDH (h)	15	7,5	15	7,5
TAH ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	2,6	5,2	2,6	5,2
COV aplicada ( $\text{gDQO}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ )	370	372	370	372
Relação C:N ( $\text{DQO}:\text{N}-\text{NH}_4^+$ )	5,0	3,7	5,0	3,7
Remoção média DQO (%)	85	64	80	64
DQO efluente médio (mg/L)	$34,7 \pm 31,8$	$42,6 \pm 56,5$	$46,7 \pm 28,8$	$41,8 \pm 27,4$
Remoção média SS (%)	57	0	63	25
SS efluente médio (mg/L)	$18,4 \pm 21,0$	$45,8 \pm 74,1$	$15,7 \pm 28,8$	$22,7 \pm 27,2$
Remoção média $\text{NH}_4^+$ (%)	90	98	90	92
$\text{NH}_4^+$ efluente médio (mg/L)	$4,6 \pm 9,6$	$0,7 \pm 0,4$	$4,8 \pm 7,6$	$2,5 \pm 3,3$
$\text{NO}_3^-$ efluente médio (mg/L)	$50,0 \pm 36,8$	$51,8 \pm 21,5$	$69,9 \pm 35,8$	$43,0 \pm 17,0$

Legenda: TDH = tempo de detenção hidráulica; TAH = taxa de aplicação hidráulica; COV = carga orgânica volumétrica.

Observa-se pelos dados da Tabela 2 que os dois biofiltros atingiram um elevado nível de nitrificação dos efluentes, concomitantemente à remoção de matéria orgânica carbonácea avaliada na forma de DQO. Ressalta-se que a estabilidade atingida no processo, mesmo com as alterações das condições operacionais





implementadas nas duas fases, deu-se em parte, à capacidade de tamponamento dos reatores promovida pelas cascas de ostras, e pela sua adequação na função de meio suporte para a aderência de microorganismos.

### Avaliação da capacidade de tamponamento dos biofiltros

A tabela 3 apresenta os resultados dos parâmetros alcalinidade total e potencial hidrogeniônico na entrada e saída do BAS1 e BAS2 nas fases 1 e 2 de operação do sistema.

**Tabela 3: Resultados da alcalinidade total e pH na entrada e saída do BAS1 e 2 – fases 1 e 2 (n=22).**

	Alcalinidade total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)			Potencial hidrogeniônico		
	Entrada	Saída BAS 1	Saída BAS 2	Entrada	Saída BAS 1	Saída BAS 2
FASE 1						
Média	277,0	76,6	87,5	7,2	7,5	7,3
Máximo	377,4	238,8	205,2	7,7	8,1	7,6
Mínimo	56,8	44,6	33,6	7,2	6,6	6,7
DP	67,5	41,4	41,5	0,2	0,3	0,2
FASE 2						
Média	283,8	100,5	116,4	7,3	7,5	7,4
Máximo	690,2	187,2	235,6	7,7	8,1	8,2
Mínimo	159,0	65,6	54,8	6,5	6,4	7,1
DP	144,8	39,6	52,7	0,3	0,3	0,2

Legenda: DP = desvio padrão da média.

Como pode ser observado pelos resultados da Tabela 3, ambos os biofiltros mantiveram uma ótima capacidade de tamponamento durante todo o período de operação do experimento, mesmo com uma intensa atividade nitrificante nos reatores. Este fato deve-se ao material utilizado como meio suporte - as cascas de ostras, que além de realizarem a função de suporte para aderência de biofilme, atuaram no fornecimento de alcalinidade ao sistema.

O BAS 1 durante a fase 1 apresentou um pH médio de 7,5, com máximo e mínimo de 8,1 e 6,6, respectivamente. E acrescenta-se que o valor mínimo de 6,6 foi obtido na única amostra que apresentou pH menor do que 7,0. Do mesmo modo, o BAS 2 apresentou um pH médio de 7,3, com máximo de 7,6 e mínimo de 6,7, sendo que este último foi também o único valor abaixo de 7,0.

Na fase 2 o comportamento do pH de ambos os biofiltros foi semelhante à fase 1. O BAS1 apresentou um pH médio de 7,5, com máximo e mínimo de 8,1 e 6,4, respectivamente. E o BAS2 um pH médio, máximo e mínimo de 7,4, 8,2 e 7,1, respectivamente.

Com relação ao comportamento da alcalinidade total, na fase 1 as concentrações média, máxima e mínima efluentes ao BAS 1 foram respectivamente, 76,6, 238,8 e 44,6 mg/L, sendo que a concentração máxima de 238,8 mg/L foi obtida no início da operação num evento onde a nitrificação foi interrompida, com a liberação de 41,3 mg/L de amônia e 1,8 mg/L de nitrato no efluente. O BAS 2 apresentou uma concentração de alcalinidade média de 87,5 mg/L, com máxima e mínima de 205,2 e 33,6 mg/L.

Estequiometricamente, cada 1 mol de amônia oxidada (18.000 mg) promove o “consumo” de 1 mol de carbonato (100.000 mg), ou seja, a cada 1 mg de amônia oxidada a nitrato 5,56 mg de carbonato são “consumidos”.

Se considerarmos que na fase 1 foram formados em média 48,8 mg/L de nitratos no BAS1 (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> efluente - N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> afluente), de acordo com a relação estequiométrica apresentada, 271,3 mg/L de carbonato foram consumidos neste processo.

Se no afluente ao BAS1 a alcalinidade média foi de 277,0 mg/L, e desta 271,3 mg/L foram consumidos no processo de nitrificação, conclui-se que o efluente do reator deveria apresentar a alcalinidade igual a 5,7 mg/L, todavia a alcalinidade efluente foi em média 76,6 mg/L. Portanto, pode-se assumir que as cascas de ostras forneceram uma média de 70,9 mg/L de carbonato de cálcio ao sistema.



Repetindo-se este mesmo raciocínio para o BAS2 na fase 1 e para o BAS1 e 2 na fase 2, tem-se que as cascas de ostras forneceram respectivamente 181,7, 107,6 e 67,8 mg/L de carbonato de cálcio para o tamponamento do sistema frente às reações de oxidação com a liberação de íons  $H^+$ .

Este fato foi primordial para o ótimo resultado obtido nos biofiltros na nitrificação dos efluentes, ressaltando-se que o fornecimento de alcalinidade ao sistema permitiu que o pH nos reatores se mantivesse estável com valores, na maior parte do tempo, entre 7 e 8.

Outra questão importante que pode ser destacada foi a não formação de espuma nos biofiltros, pois o efluente apresentou dureza proveniente do carbonato suficiente para evitar sua formação.

Hoffmann et al. (2005) obtiveram bons resultados com a utilização das cascas de ostras para estabilização de processos aeróbios de tratamento de esgotos com baixa alcalinidade, no caso, os autores utilizaram uma porção de cascas no interior do tanque de tratamento primário de seu sistema, e somente os efluentes, já com sua alcalinidade elevada seguiam para o reator aeróbio.

Sengupta et al. (2006) utilizaram cascas de ostras como material de enchimento de um bioreator para desnitrificação autotrófica de esgotos domésticos, também com a finalidade de aumentar a alcalinidade dos efluentes que era consumida no processo.

Outros autores vêm pesquisando materiais suporte alternativos que tenham a capacidade de promover o tamponamento de sistemas que visem a nitrificação de efluentes. Morgan-Sagastume e Noyola (2008) testaram a escória vulcânica; Han et al. (2009) operaram um biofiltro aerado com um material suporte fabricado para este fim (em escala somente exploratória), composto por lodo de esgoto desaguado + argila + cinza leve; e Yu et al. (2008) utilizaram grãos de escória de alto forno. Todos os autores citados atingiram bons resultados no tamponamento de seus reatores, promovendo uma nitrificação mais estável. Ressalta-se ainda que todos estes materiais que interagem com o meio líquido fornecendo alcalinidade caracterizam-se como não-inertes, assim, os primeiros autores citados acima (Morgan-Sagastume e Noyola, 2008) relatam e alertam para a degradação do material e a liberação de partículas no efluente tratado que podem aumentar a concentração de SS.

## Avaliação das cascas de ostras

### Perda de massa e decarbonatação

A Tabela 4 apresenta a massa total por cascas de ostras iniciais e finais dos três coletores de cada biofiltro, bem como a perda de massa média por unidade.

**Tabela 4: Massa total inicial e final e perda de massa por cascas de ostras – desumidificadas.**

Dados	BAS 1						Média	
	Coletor H1		Coletor H2		Coletor H3			
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Massa média por unidade	21,2 g	20,0 g	22,9 g	21,4g	20,7 g	19,2 g	21,6 g	20,2 g
Perda de massa média	1,2 g		1,4 g		1,5 g		1,4 g	
Perda de massa média percentual	5,6 %		6,3 %		7,0 %		6,3 %	
Dados	BAS 2						Média	
	Coletor H1		Coletor H2		Coletor H3			
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Massa média por unidade	13,5 g	13,1 g	12,4 g	11,4 g	12,3 g	11,0 g	12,8 g	11,8 g
Perda de massa média	0,5 g		1,1 g		1,3 g		1,0 g	
Perda de massa média percentual	3,6 %		8,5 %		10,9 %		7,7 %	

As cascas de ostras do BAS1 perderam em média 1,4 g por unidade ou 6,3% de sua massa em percentual, no período correspondente a 300 dias de utilização. No BAS2 a perda média foi de 1,0 g por unidade ou 7,7% de sua massa. Observa-se que nos dois biofiltros as maiores perdas foram encontradas no fundo dos mesmos (coletores na altura 3), diminuindo verticalmente no sentido do fluxo hidráulico (ascendente). As maiores perdas no fundo podem ser explicadas pelo maior turbilhonamento e maior atividade biológica nesta área, em função da maior disponibilidade de substrato.



Considerando-se que a perda de massa média entre os dois biofiltros foi de 7% em 300 dias, sendo a perda linear ao longo do tempo, as cascas de ostras levariam em média 12 anos para serem totalmente “consumidas”. A perda de massa pôde ser percebida também visualmente nos reatores pela altura do leito filtrante que apresentou uma redução de 9 cm no BAS1 e 9,7 cm no BAS2.

A Tabela 5 apresenta o percentual médio de perda de massa de carbonato de cálcio, ou descarbonatação, de três amostras de cascas de ostras do BAS1 e duas do BAS2. Observa-se que as cascas de ostras submetidas à análise não foram as mesmas no início e fim do experimento, pois o procedimento ocasionou a perda das amostras.

**Tabela 5: Percentual médio de perda de massa de carbonato de cálcio ou descarbonatação à 750°C.**

Dados	BAS 1			BAS 2	
	Cascas “virgens” (N = 3)	Cascas - início experimento (N = 3)	Cascas - fim experimento (N = 3)	Cascas - início experimento/“virgens” ” (N = 3)	Cascas - fim experimento (N = 3)
Descarbonatação (%)	3,5	1,9	3,5	5,3	7,1

Com a descarbonatação a 750°C, o carbonato de cálcio perde seu carbono inorgânico constituinte na forma de gás carbônico, restando somente o metal formador óxido de cálcio.

A hipótese formulada que seria validada nesta análise era: se durante a utilização como meio suporte as cascas de ostras perdessem somente quantidades de seu carbonato de cálcio, sendo os outros constituintes mantidos inalterados, o que ocorreria na análise de descarbonatação seria que as cascas ao final do experimento apresentariam uma perda menor de carbonato do que as cascas “virgens” ou do início do experimento, por possuírem menos carbonato de cálcio. No entanto, isto não ocorreu, como pode ser visualizado na Tabela 5.

Pode-se concluir pelos resultados das análises apresentadas neste item que as cascas de ostras quando utilizadas nos reatores sofreram uma perda de massa, no entanto, esta perda foi uniforme, ou seja, partes proporcionais de todos os seus constituintes foram perdidas e não somente o carbonato de cálcio. Fisicamente, pode-se dizer que pequenos pedaços homogêneos foram sendo desprendidos.

#### Microscopia de varredura eletrônica - MEV

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise química elementar realizada com cascas de ostras do início e fim do experimento, do BAS1 e BAS2. Observa-se que as cascas de ostras submetidas à análise não foram as mesmas no início e fim do experimento, pois o procedimento ocasionou a perda das amostras.

**Tabela 6: Análise química elementar em percentual das cascas de ostras iniciais e finais – BAS 1.**

Elemento químico	BAS 1 - Cascas iniciais		BAS 1 - Cascas finais	
	Média (%)	DP	Média (%)	DP
C	5,17	1,10	5,39	0,94
O	31,50	5,40	30,23	2,61
Na	0,03	0,06	0,20	0,18
Mg	0,14	0,19	0,13	0,15
Al	0,37	0,32	0,00	0,00
Si	1,03	0,62	0,60	0,28
Ca	61,74	7,42	63,45	3,67
Elemento químico	BAS 2 - Cascas iniciais		BAS 2 - Cascas finais	
	Média (%)	DP	Média (%)	DP
C	5,15	1,55	4,73	0,58
O	29,10	4,26	28,04	3,99
Na	0,13	0,15	0,28	0,24
Mg	0,28	0,24	0,39	0,10
Al	0,44	0,22	0,27	0,27
Si	1,33	0,50	0,92	0,40
Ca	63,57	6,20	65,36	5,35

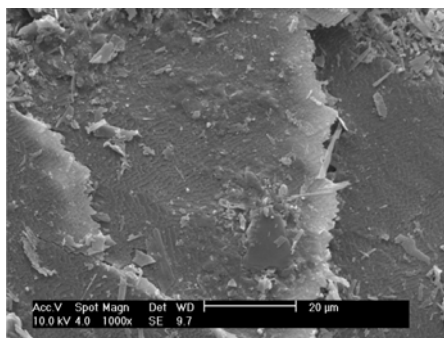
Legenda: DP = desvio padrão da média.



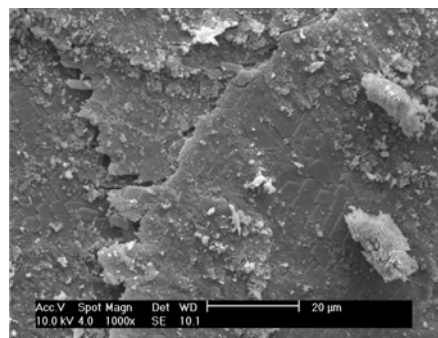


Pode-se concluir pelos dados apresentados na Tabela 6, levando-se em conta que as amostras não eram as mesmas no início e fim do experimento, que a constituição química elementar das cascas de ostras não foi modificada em função da utilização como meio suporte e agente tampão nos reatores.

As Figuras 3 e 4 apresentam as imagens das cascas de ostras do BAS 1 (iniciais e finais) capturadas pelo microscópio de varredura eletrônica com aumento de 800X.

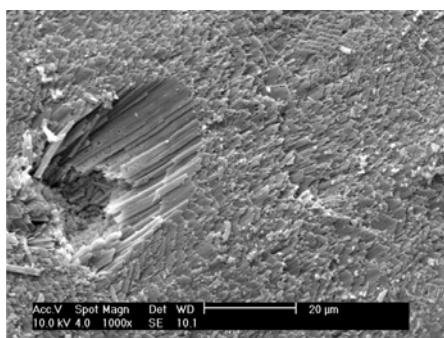


**Figuras 3: Imagem MEV(aumento 1000X) cascas de ostras iniciais - BAS1.**

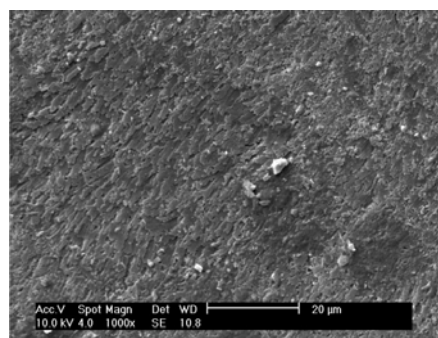


**Figuras 4: Imagem MEV(aumento 1000X) cascas de ostras finais - BAS1.**

As Figuras 5 e 6 apresentam as imagens das cascas de ostras do BAS 2 (iniciais e finais) capturadas pelo microscópio de varredura eletrônica com aumento de 1000X.



**Figuras 5: Imagem MEV(aumento 1000X) cascas de ostras iniciais – BAS2.**



**Figuras 6: Imagem MEV(aumento 1000X) cascas de ostras finais – BAS2.**

Por meio das figuras apresentadas com as imagens captadas no MEV, primeiramente vale ressaltar a elevada rugosidade das cascas de ostras, propiciada pelas lamelas formadas pelo carbonato de cálcio cristalizado na forma de calcita.

Considerando que a alcalinidade fornecida aos biofiltros não modifica a estrutura química das cascas, e o que ocorre é o pequeno desprendimento de partes do material que contém, além do carbonato de cálcio, todos os outros compostos constituintes, pode-se concluir pelas figuras apresentadas que as lamelas das camadas mais externas se desgastam e soltam pequenas partículas, as quais puderam ser vistas a olho nu.

Comparando-se as imagens das cascas de ostras iniciais e finais não podem ser percebidas diferenças significativas.

### **Espectrometria por fluorescência de raios x - FRX**

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise química dos óxidos realizada com cascas de ostras do início e fim do experimento, por meio da espectrometria por fluorescência de raios x. Observa-se que as cascas de ostras submetidas à análise não foram as mesmas no início e fim do experimento, pois o procedimento ocasionou a destruição das amostras.

**Tabela 7: Análise química dos óxidos formadores das cascas de ostras iniciais e finais – BAS 1 e 2.**

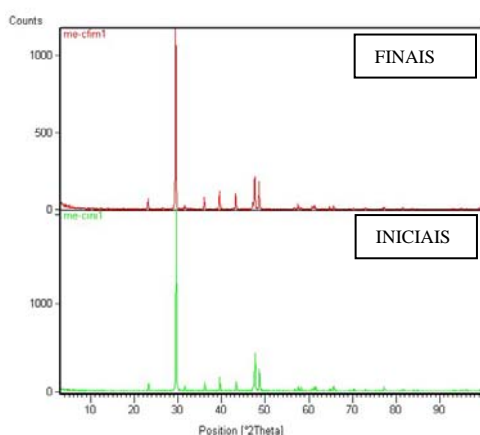
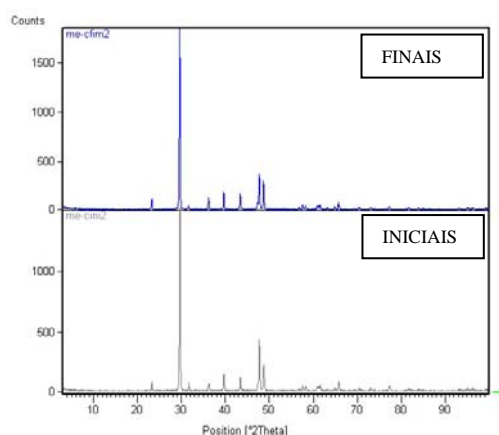
Óxido	BAS 1 - Cascas iniciais	BAS 1 - Cascas finais	BAS 2 - Cascas iniciais	BAS 2 - Cascas finais
	Média (%)	Média (%)	Média (%)	Média (%)
CaO	54,85	54,21	54,48	53,97
SiO <sub>2</sub>	0,75	0,49	0,85	0,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,45
SO <sub>3</sub>	0,28	0,20	0,36	0,31
K <sub>2</sub> O	-	0,21	0,20	0,22
SrO	0,11	0,12	0,11	0,11
ZrO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,77	-	-
CO <sub>2</sub>	44,00	44,00	44,00	44,00

Da mesma forma que a análise química elementar, os resultados da análise química dos óxidos formadores não indicou nenhuma modificação significativa nas cascas de ostras após o período de utilização.

### Espectrometria por difratometria de raios x - DRX

A análise de difratometria foi realizada para verificação da ocorrência ou não de modificações na estrutura cristalina das cascas de ostras, em decorrência de sua utilização nos biofiltros.

As Figuras 7 e 8 apresentam respectivamente dois difratogramas de raios x das amostras do BAS1 (cascas de ostras iniciais e finais) e do BAS2 (cascas de ostras iniciais e finais).


**Figura 7: Difratograma de raio x BAS1 – cascas de ostras finais e iniciais.**

**Figura 8: Difratograma de raio x BAS2 – cascas de ostras finais e iniciais.**

De acordo com a análise de difratometria, a estrutura das cascas é resultante do agrupamento cristalino do carbonato de cálcio na forma de calcita, sendo este o único polimorfo encontrado na análise, o que denota a pureza e homogeneidade das cascas. Silva, 2007 e Souza, 2008 realizaram também esta análise com cascas de ostras provenientes do litoral de Santa Catarina e encontraram a mesma formação majoritária de calcita nas mesmas.

Os picos de energia difratada que podem ser visualizados nas Figuras 7 e 8 são provenientes do carbonato. Os compostos a partir de sua energia difratada são identificados pela posição e amplitude no eixo das abscissas.

Pode-se constatar pelas figuras que a posição dos picos de carbonato entre a parte inferior (cascas iniciais) e superior (cascas finais) são coincidentes. A semelhança entre os picos indica que não ocorreram modificações na composição estrutural das cascas de ostras, qualitativa ou quantitativamente.

Seguindo a mesma tendência indicada com os resultados das outras análises realizadas para avaliação das cascas de ostras, o período de utilização como meio suporte e agente tampão nos biofiltros não ocasionou modificações na composição estrutural das mesmas.



## CONCLUSÕES

Os biofiltros mantiveram uma ótima capacidade de tamponamento durante o período de operação do experimento, mesmo com uma intensa atividade nitrificante nos reatores. Este fato deveu-se às cascas de ostras, que além de realizarem a função de suporte para aderência de biofilme, atuaram no fornecimento de alcalinidade ao sistema.

Por meio da avaliação de perda de massa nas cascas de ostras no período do experimento, pode-se concluir que no BAS1 estas perderam em média 1,4 g por unidade ou 6,3% de sua massa. No BAS2 a perda média foi de 1,0 g por unidade ou 7,7% de sua massa.

Considerando a perda de massa média das cascas de ostras nos biofiltros (7% em 300 dias), as mesmas levariam em média 12 anos para serem totalmente “consumidas”.

De acordo com as análises realizadas de MEV, FRX e DRX a constituição química elementar, dos óxidos formadores e a estrutura cristalina das cascas de ostras não foram modificadas.

Pode-se concluir pelos resultados das análises realizadas, que as cascas de ostras sofreram uma perda de massa, no entanto, esta perda foi uniforme, ou seja, partes proporcionais de todos os seus constituintes foram perdidas e não somente o carbonato de cálcio, o que garante que ao longo do tempo as cascas não perderão sua função de agente tampão, apesar de diminuírem em volume.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19ª ed. Washington: APHA-AWWA-WEF, 1998.
2. EPAGRI - Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. Relatório Síntese da Malacocultura Catarinense. Florianópolis, 2004. 17p.
3. HAN, S.; YUE, Q.; YUE, M.; GAO, B.; ZHAO, Y.; CHENG, W. Effect of sludge-fly ash ceramic particles (SFCP) on synthetic wastewater treatment in an A/O combined biological aerated filter. *Bioresource Technology*, v.100, 2009. p. 1149-1155.
4. HOFFMANN, H.; COSTA, T. B.; WOLFF, D. B.; PLATZER, C.; COSTA, R. H. R. Uso de Cascas de Ostras para Estabilização de Processos Aeróbios de Tratamento de Esgotos com Baixa Alcalinidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. CD ROOM, 7 p.
5. MORGAN-SAGASTUME, J. M.; NOYOLA, A. Evaluation of an aerobic submerged filter packed with volcanic scoria. *Bioresource Technology*, v.99, 2008. p. 2528-2536.
6. SENGUPTA, S.; ERGAS, S.; LOPEZ-LUNA, E.; SAHU, A. K.; PALANISWAMY, K. Autotrophic biological denitrification for complete removal of nitrogen from septic system wastewater. *Water, Air and Soil Pollution*, v.6, 2006. p. 111-126.
7. SILVA, D. Resíduo da malacocultura: caracterização e potencialidade de utilização de conchas de ostras e mexilhão. 2007. Dissertação (Mestrado). Pós-graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.
8. VOGEL, A. L. Análise Inorgânica Qualitativa. 4ª ed. Editora Guanabara. Rio de Janeiro - RJ, 1981. 660 p.
9. YU, Y.; FENG, Y.; QIU, L.; HAN, W.; GUAN, L. Effect of grain-slag media for the treatment of wastewater in a biological aerated filter. *Bioresource Technology*, v.99, 2008. p. 4120-4123.