



## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO POR RESÍDUOS SÓLIDOS DE DIFERENTES PROCEDÊNCIAS

Amanda Silva Nunes (\*), Ricardo Nagamine Costanzi

\* Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina, amanda\_\_nunes1@hotmail.com.

### RESUMO

Os *wetlands* construídos (WCs) têm um potencial significativo para eliminação de matéria orgânica e nitrogênio, no entanto nem sempre são eficazes na remoção de fósforo. Os mecanismos de adsorção e precipitação junto ao meio suporte são reconhecidos como os principais responsáveis pela remoção deste nutriente. O desempenho da unidade de tratamento pode ser aprimorado mediante a seleção de meios com alta capacidade de interação com fósforo, assim sendo o objetivo deste estudo foi avaliar e comparar a capacidade de adsorção de fósforo em solução por cinco variedades de materiais: areia, bloco cerâmico, casca de arroz, escória e saibro. Os materiais investigados incluem resíduos de atividades de processamento e beneficiamento de arroz, ferro e aço, construção civil e setor esportivo. Para a variedade de meios suportes avaliados, a ordem de melhor capacidade de adsorção de fósforo foi: casca de arroz (92,14%) > saibro (90,35%) > escória (89,06%) > areia (88,94%) > bloco cerâmico (88,83%). As características físico-químicas dos materiais, como área superficial adsorptiva, capacidade de troca iônica, conteúdo de Ca, Al e Fe e dimensão dos grãos mostraram-se cruciais para a adsorção do fósforo em solução. Os resultados obtidos contribuem para uma melhor compreensão quanto à seleção de meios de preenchimento propícios a remoção deste nutriente, auxiliam no aprimoramento do desempenho destas unidades de tratamento descentralizadas e conseqüentemente minimizam efeitos motivados pela falta de tratamento de águas residuárias e pela disposição de resíduos sólidos no meio ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** meio suporte; *wetlands* construídos; nutrientes; tratamento de esgoto

### ABSTRACT

Constructed wetlands (WCs) have significant potential for eliminating organic matter and nitrogen, however they are not always effective in removing phosphorus. The mechanisms of adsorption and precipitation along the support medium are recognized as the main responsible for the removal of this nutrient. The performance of the treatment unit can be improved through the selection of media with a high capacity for interaction with phosphorus, so the objective of this study was to evaluate and compare the capacity of phosphorus adsorption in solution by five materials: sand, ceramic block, rice husk, slag and gravel. The investigated materials include residues from rice, iron and steel processing; civil construction and sports sector. For the variety of media evaluated, the order of best phosphorus adsorption capacity was: rice husk (92.14%) > gravel (90.35%) > slag (89.06%) > sand (88.94 %) > ceramic block (88.83%). The physical-chemical characteristics of the materials, such as adsorptive surface area, ion exchange capacity, Ca, Al and Fe content and grain size were crucial for the adsorption of phosphorus in solution. The results obtained contribute to a better understanding to the selection of materials of filling conducive to the removal of this nutrient, help to improve the performance of these decentralized treatment units and consequently minimize effects motivated by the lack of wastewater treatment and the disposal of waste solids in the environment.

**KEY WORDS:** support medium; constructed wetlands; nutrients; sewage treatment

### INTRODUÇÃO

O fósforo é um macronutriente indispensável e insubstituível para desenvolvimento de inúmeros organismos vivos, especialmente as plantas. Nos ecossistemas aquáticos, origina-se por efeito de fontes difusas (escoamento agrícola) e pontuais (esgoto doméstico e industrial, tratados ou não tratados), que em elevadas concentrações conduzem a uma série de efeitos ecológicos adversos, como o processo de eutrofização, considerado por muitos, um dos principais problemas enfrentados nos cursos d'água (DI LUCA et al., 2017).

Diante destas circunstâncias, o controle deste nutriente é imprescindível. No tocante aos esgotos, em estações de tratamento convencionais, o fósforo é removido mediante processos físicos, químicos e biológicos, no entanto estes são apontados como complexos e dispendiosos. Na tentativa de reduzir as descargas de despejos com elevadas cargas de contaminantes (BALLANTINE; TANNER, 2010), estudos aprofundados relativos a soluções de tratamento confiáveis e economicamente acessíveis tornaram-se cada vez mais frequentes.



Os *wetlands* construídos (WCs) são ecotecnologias de baixa complexidade e custo reduzido, projetados para utilizar e aprimorar componentes naturais, como vegetação, meio suporte e associações microbianas na depuração de águas residuárias (ZHU et al., 2011). O fósforo, em especial, é potencialmente removido nos WCs através dos mecanismos de adsorção e precipitação junto ao meio suporte (YIN; YAN; GU, 2017), ainda que expressivos estes mecanismos são vistos como finitos. Estudos evidenciam que a remoção por parte deste constituinte esteja entre 36,2% a 87,5% (GAO et al., 2019) e que sua seleção determinará amplamente o bom desempenho e prolongamento da vida útil da unidade de tratamento (YANG et al., 2019).

A efetividade do mecanismo de adsorção é controlada pelas propriedades físicas e químicas do meio suporte, como área superficial adsorptiva, distribuição granulométrica, presença de íons cálcio (Ca), ferro (Fe) e alumínio (Al) e pelo potencial hidrogênionico (DI LUCA et al., 2017; XU et al., 2019). Habitualmente, os materiais adotados para compor leitos de WCs são solo, areia e cascalho. Contudo, o uso destes meios, denominados de convencionais pode estar diretamente correlacionada a situações adversas como: baixo desempenho da unidade de tratamento e entupimento do meio suporte em curto prazo (ZHU et al., 2011).

Recente, inúmeras pesquisas direcionadas à seleção de meios alternativos potencialmente removedores de fósforo têm sido realizadas. Além das características físicas e químicas apropriadas a adsorção, os materiais selecionados devem ser economicamente acessíveis e disponíveis localmente, de modo a reduzir os custos de implantação e preservar os princípios da sustentabilidade dos WCs (WANG et al., 2013).

Materiais de ocorrência natural, subprodutos industriais e sintéticos são as três categorias de meios alternativos potenciais. A reutilização de resíduos gerados em diferentes atividades da sociedade tem se tornado gradualmente relevante, pois subprodutos que anteriormente eram dispostos sem nenhum valor econômico passam a ser inseridos em outro âmbito, minimizando seu depósito em aterros e reduzindo o acúmulo desses no meio ambiente (BALLANTINE; TANNER, 2010).

Dado o exposto acima, estudos que exploram a relação entre o uso de meios suportes alternativos e suas respectivas capacidades de adsorção de fósforo são imprescindíveis e possibilitam o aperfeiçoamento do desempenho da unidade de tratamento, assegurando taxas estáveis de remoção de fósforo a longo prazo. Tais trabalhos são ambientalmente relevantes, seus resultados contribuem com a minimização dos impactos ocasionados pela destinação de resíduos sólidos e águas residuárias com elevadas cargas de poluentes no meio ambiente.

## OBJETIVOS

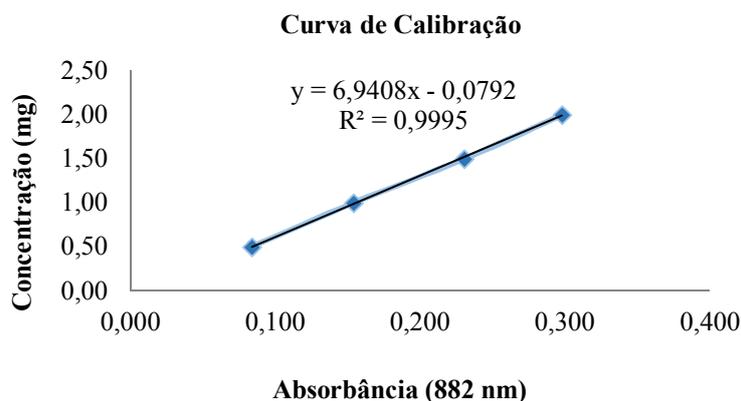
Este estudo teve como objetivos investigar e comparar a capacidade de adsorção de fósforo em cinco variedades de resíduos e avaliar a viabilidade de possível reutilização dos mesmos como meio suporte em sistemas de tratamento descentralizados, *wetlands* construídos (WCs), de modo a aprimorar a eficiência do tratamento quanto à remoção deste nutriente, prolongar a vida útil do resíduo em uma função adaptada e reduzir o volume de subprodutos dispostos no meio ambiente.

## METODOLOGIA

Areia, bloco cerâmico, casca de arroz, escória e saibro foram os cinco materiais investigados neste estudo. Em nível prático, a disponibilidade, as propriedades físico-químicas e a eficiência relatada em outros estudos foram os fatores fundamentais que determinaram a seleção dos mesmos.

A princípio, os materiais foram fragmentados manualmente e com auxílio de uma peneira granulométrica de abertura 4 mm (*mesh* 5) foram selecionadas as porções que seriam utilizadas para o ensaio. Após isso, todos os 5 materiais foram acondicionados em estufa de secagem e esterilização (SOLAB, Modelo SL-100) ao longo de 24 horas e a uma temperatura de 105°C.

Para o experimento foi preparada uma solução estoque, para isso pesou-se 200 mg de Fosfato de Sódio Dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), e posteriormente esta quantia foi transferida a um balão volumétrico com capacidade de 1000 ml. Para a dissolução do composto foi moderadamente adicionada água destilada e logo após o volume do balão foi completado. Para a concepção da curva de calibração (Figura 1) foram utilizadas soluções padrão de fosfato com concentrações entre 0,5 a 2,0 mg.



**Figura 1: Curva de Calibração. Fonte: Autor do Trabalho.**

O ensaio procedeu-se da seguinte forma: Em triplicata, pesou-se 0,2 g de cada um dos materiais devidamente livres de umidade. As porções foram destinadas a frascos de erlenmeyer com capacidade de 250 ml juntamente com os substratos e a adição de 100 ml da solução estoque diluída 20 vezes. Todos os frascos foram acomodados em uma incubadora *shaker* com agitação orbital e aquecimento (QUIMIS, Modelo Q3151A), na qual foram mantidos por 48 horas a uma temperatura de 30°C e rotação de 100 rpm.

Após o período estabelecido, todas as amostras foram filtradas a vácuo utilizando membranas filtrantes *Macherey-Nagel* de 0,47 µm. Em tubos de ensaio foram adicionadas 10 ml de amostra filtrada e 1 ml de solução de Persulfato de Potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), os tubos foram corretamente tampados e acondicionados em autoclave (PRISMATEC – Modelo CS-75 litros) a 120°C e pressão de 1 atm, no decorrer de 1 hora. O restante do ensaio seguiu os procedimentos descritos no *Standard Methods* (4500 - P - C), a concentração de fósforo excedente em solução foi determinada com base na equação da reta obtida pela curva de calibração. A eficiência de adsorção dos materiais foi calculada por meio da diferença das concentrações antes e após a exposição a cada um deles, disposta na equação (1):

$$E = ((S_0 - S) / S_0) \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Em que E representa a eficiência de adsorção (%), S<sub>0</sub> é a concentração de fósforo em solução obtida antecedentemente a exposição aos materiais e S posteriormente a exposição.

## RESULTADOS

Decorrido o tempo de experimento, foram alcançados os seguintes resultados (Tabela 1). A ordem de melhor capacidade de adsorção de fósforo foi: casca de arroz > saibro > escória > areia > bloco cerâmico.

**Tabela 1. Resumo dos resultados obtidos pelo ensaio de adsorção proposto. Fonte: Autor do trabalho.**

Materiais	Tamanho da partícula (mm)	Concentração inicial média de P (mg.L <sup>-1</sup> )	Concentração final média de P (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%)
Areia	≤ 4	200	22,107	88,94
Bloco cerâmico	≤ 4	200	22,338	88,83
Casca de Arroz	≤ 4	200	15,711	92,14
Escória	≤ 4	200	21,878	89,06
Saibro	≤ 4	200	19,285	90,35

O resíduo de processamento e beneficiamento de arroz é caracterizado pelo alto teor de sílica e pelo lento processo de biodegradabilidade. No ensaio de adsorção proposto, exibiu excelente desempenho de adsorção de fósforo em solução. Em média, durante o período de exposição, a concentração foi reduzida para 15,711 mg.l<sup>-1</sup>. A partir da Equação (1), pode-se avaliar que a eficiência média de adsorção para a casca de arroz foi de 92,14%. Em materiais naturais, como este subproduto, quanto maior a área superficial específica do material em que fósforo pode ser ligado, maior será sua retenção (VOHLA et al., 2011), este fato está diretamente relacionado ao resultado observado neste trabalho.



O saibro obteve desempenho de remoção de 90,35%, apresentando concentração média final de 19,285 mg.L<sup>-1</sup>. Rousso, Pelissari e Sezerino (2015) avaliaram o desempenho de WCs na remoção de fósforo total durante 20 anos de operação e constataram resultados expressivos variando entre 68% e 98% para WCs utilizando camadas de saibro como material suporte, infere-se que o resultado obtido esteja possivelmente relacionado com a elevada capacidade de adsorção de compostos argilosos (ZHU et al., 2011).

Com relação à escória, a concentração média final de fósforo em solução para o ensaio foi de 21,878 mg.L<sup>-1</sup> e o desempenho médio de adsorção foi de 89,06%. A escória é um subproduto metalúrgico poroso, gerado durante o processo de fundição de ferro e aço, infere-se que a mesma obteve um dos melhores resultados neste estudo devido ao fato de seus principais constituintes (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>) deterem forte afinidade de ligação com fósforo e consequentemente, serem favoráveis a adsorção (XU et al., 2019). Sua utilização em WCs é uma opção imensamente promissora para a remoção de fósforo (YIN; YAN; GU, 2017).

Xu et al. (2019) avaliando a adsorção em WCs constituídos de escória, constataram desempenho superior a 95 %. Matos et al. (2018) trabalharam com escória de alto forno e observaram remoção de média de fósforo acima de 83% e apontaram a liberação de oxi-hidróxidos de Fe e Al pelo substrato como sendo o fator crucial para o desempenho alcançado.

Os resultados exibem que a eficiência de remoção de fósforo em solução pela areia, material convencional, comumente utilizado em WCs, foi de 88,95%. Dentro das 48 horas de exposição houve uma redução da concentração de fósforo de 200 mg.L<sup>-1</sup> para menos de 23 mg.L<sup>-1</sup>. A utilização de areias é conveniente em virtude do custo reduzido e abundância natural (LIU et al., 2018), no entanto, estas são reconhecidas por apresentarem resposta instável e limitada quanto à capacidade de adsorção de fósforo.

Este comportamento pode ser elucidado pela sua composição principal, especificamente devido aos baixos teores de compostos com capacidade de troca catiônica (CTC) (SEZERINO et al., 2007). No entanto, a associação da areia a outros materiais, ricos em Ca, Al e Fe, aprimora substancialmente a taxa de adsorção de fósforo auxilia a remoção deste nutriente em longo prazo (BALLANTINE; TANNER, 2010).

O bloco cerâmico foi o material que apresentou resultado inferior aos demais, considerando a concentração inicial de 200 mg.L<sup>-1</sup>, a eficiência de adsorção foi de 88,83%. A literatura considera este resíduo promissor na redução das concentrações de fósforo em meio líquido, devido a maior área superficial e elevada porosidade (LIMA et al., 2018). A capacidade de absorção de fósforo em meio suporte argiloso também foi examinada por White et al. (2011), quando expostos a concentrações máximas de 100 mg.L<sup>-1</sup>, a eficiência de adsorção foi de 98%.

## CONCLUSÕES

O ensaio de adsorção denotou a viabilidade de utilização dos resíduos avaliados como meios promissores a remoção de fósforo em WCs, tendo em vista que os mesmos apresentaram excelentes desempenhos na adsorção deste nutriente em solução. A reutilização de resíduos de diferentes procedências como meio suporte mantêm os princípios da sustentabilidade dos WCs e aprimora a eficácia do tratamento proposto. Além disto, é uma maneira benéfica de reduzir os impactos ambientais ocasionados pela disposição inadequada e os gastos com transporte e destinação dos mesmos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BALLANTINE, D. J.; TANNER, C. C. Substrate and filter materials to enhance phosphorus removal in constructed wetlands treating diffuse farm runoff: a review. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 53, n. 1, p. 71-95, 2010.
2. DI LUCA, G. A. et al. Phosphorus distribution pattern in sediments of natural and constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 108, p. 227-233, 2017.
3. GAO, Y. et al. Photovoltaic electrolysis improves nitrogen and phosphorus removals of biochar-amended constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 138, p. 71-78, 2019.
4. LIMA, M. X. Performance of different substrates in constructed wetlands planted with *E. crassipes* treating low-strength sewage under subtropical conditions. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 1365-1373, 2018.



5. LIU, S. et al. Modification of sand with iron and copper derived from electroplating wastewater for efficient adsorption of phosphorus from aqueous solutions: A combinatorial approach for an effective waste minimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 471-477, 2018.
6. MATOS, M. P. et al. Colmatção e desempenho de sistemas alagados construídos de escoamento horizontal subsuperficial ao longo de oito anos de operação. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 23, n. 6, p. 1227-1237, 2018.
7. ROUSSO, B.Z.; PELISSARI, C.; SEZERINO, P. H. Desempenho de um wetland construído horizontal empregado no tratamento de esgoto doméstico ao longo de 20 anos de operação. In: **2º Simpósio Brasileiro sobre Wetlands Construídos**, 2015, Curitiba, PR
8. SEZERINO, P. H. Tratamento terciário de efluentes da indústria processadora de aves e suínos – Estudo em colunas de areia. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 1, p. 73-79, 2007.
9. VOHLA, C. et al. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands - A review. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 70-89, 2011.
10. XU, R. et al. Effects of different substrates on nitrogen and phosphorus removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 16229-16238, 2019.
11. WANG, Z. et al. Screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetlands treating swine wastewater. **Ecological Engineering**, v. 54, p. 57-65, 2013.
12. WHITE, R. H. et al. Phosphorus retention in lab and field-scale subsurface-flow wetlands treating plant nursery runoff. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 1968-1976, 2011.
13. YANG, Y. et al. Global development of various emerged substrates utilized in constructed wetlands. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 441-452, 2019.
14. YIN, H. YAN, X. GU, X. Evaluation of thermally-modified calcium-rich attapulgitite as a lowcost substrate for rapid phosphorus removal in constructed wetlands. **Water Research**, v. 115, p. 329-338, 2017.
15. ZHU, W. L. et al. Kinetic adsorption of ammonium nitrogen by substrate materials for constructed wetlands. **Pedosphere**, v. 21, n. 4, p. 454-463, 2011.