

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

JANAÍNA SIMÕES LIMA

**TRATAMENTO A NÍVEL TERCIÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO EM UM
WETLAND FRANCÊS SEGUIDO DE UM FILTRO REATIVO DE ESCÓRIA**

VITÓRIA (ES)

2023

JANAÍNA SIMÕES LIMA

**TRATAMENTO A NÍVEL TERCIÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO EM UM
WETLAND FRANCÊS SEGUIDO DE UM FILTRO REATIVO DE ESCÓRIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Ambiental, Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Ricardo Franci Gonçalves.

VITÓRIA (ES)

2023

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, agradeço à vida. o Senhor sempre me acompanhou em todos os passos, nunca me deixando desanimar, sempre deu forças para eu seguir em frente. Me deu paz, saúde e sabedoria! A sua companhia me fortalece!

À minha família, especialmente aos meus pais, irmão e tias. Aos meus pais, Rogério e Jandira, agradeço todo amor, carinho, paciência e por sempre me apoiarem na busca dos meus sonhos! Muito obrigada por nunca medirem esforços para que eu pudesse estudar, sempre me mostrando a importância do caminho da educação. Agradeço todo o apoio e dedicação que vocês tiveram por mim, me ensinando sempre a agir com respeito, simplicidade, dignidade, honestidade e amor ao próximo. Esse título é nosso. Amo vocês!

Mariana Coelho, Lívia Coelho, Thalita Santoro, Regina Coelho e Márcia Prudêncio, não sei como agradecer a amizade de vocês. Amizade iniciada através da Mari na UFES, que em pouco tempo alcançou a família inteira. Conviver com vocês nesse período fez a jornada se tornar mais leve e prazerosa. Agradeço muito o acolhimento, as alegrias divididas, todo o carinho e cuidado comigo. Vocês também são minha família. Amo vocês!

Ao meu orientador, Ricardo Franci. Muito obrigada por me ajudar a concluir essa etapa da minha vida. Agradeço por tudo, por todo o conhecimento disponibilizado, paciência, amizade e por sempre acreditar no meu trabalho desde o início, quando entrei como voluntária no Núcleo Água. Agradeço pelas conversas e pelos seus conselhos, que serviram como verdadeiros direcionamentos. Você é um grande exemplo!

Agradeço à secretária do PPGEA, Shanna Pavan, que sempre esteve disposta a me ajudar e a colaborar para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores do PPGEA, fica também meu muito obrigada. O papel de vocês é de suma importância no meu crescimento.

Aos examinadores internos e externos que aceitaram fazer parte da banca. Suas considerações são valiosas para esse trabalho.

Ao Rodrigo Oss, técnico do Núcleo Água. Muito obrigada pela ajuda que sempre foi dada durante a pesquisa. Agradeço todos os conselhos, amizade e conhecimento disponibilizado.

Aos meus amigos do Núcleo Água: Breno Simões, Carolina Garcia, Constança Valadares, Gabriel Bouez, Gabriela Boechat, Heleno Mariani, Laila Vaz, Lucas Loyola, Natanael Blanco, Thais Rebello e Tatiana Assis. Agradeço por tudo desde a minha entrada no Núcleo como voluntária. Com vocês, os obstáculos foram ultrapassados e as vitórias foram conquistadas. Agradeço a parceria, a toda a ajuda quando precisei e com certeza com vocês essa etapa se tornou mais leve!

Aos meus amigos de Araçás: Átila Pavan, Gisele Lamberti, Hyasmin Haddad, Lorenzo Caliari, Ludimila Azeredo, Miriam Loureiro, Renan Barroso e Rodolfo Agostini. Agradeço muito a vocês, que foram por muitas vezes o meu suporte. Foi muito bom o período que estive na ETE de Araçás, obrigada por toda a troca de conhecimento e pela ajuda em todos os momentos que precisei.

Larissa Paulino, agradeço por tudo, pela nossa amizade e pelo carinho que você sempre teve comigo. Obrigada por sempre estar presente em todos os momentos que precisei, sempre me motivando e me dando apoio nas minhas decisões. Estar com você nesse período me trouxe muitas alegrias.

Mário Peres, agradeço principalmente pela sua amizade desde o meu início no Núcleo Água. Agradeço por todos os seus conselhos e ensinamentos. Sempre que precisei, você esteve presente me dando forças e nunca me deixando desanimar. Você é um grande exemplo!

Regiane Roque, tê-la nessa fase com certeza auxiliou que esse caminho se torna-se mais leve. Agradeço por toda a ajuda, acolhimento, risadas e companhia. Obrigada por me apoiar, obrigada por toda a ajuda e por sempre me ouvir quando precisei. Agradeço todos os cafés e risadas.

Renata Estevam, obrigada pela amizade e por sempre me apoiar em todos os momentos que precisei, agradeço a companhia das idas e vindas de Araçás e por sempre me motivar perante as dificuldades encontradas.

Solaine Sampaio, agradeço por tudo que você fez por mim e pela nossa amizade. Obrigada por todas as nossas conversas no Núcleo Água, pelo seu acolhimento, companhia, risadas e por todos os seus conselhos, que sempre me direcionaram para os melhores caminhos. Obrigada por tudo.

Vitor Pombal, você foi um grande amigo que conquistei nesse período. Agradeço por toda a sua ajuda, troca de conhecimento e por sempre me dar forças nos momentos difíceis, nunca me deixando desanimar. Esse trabalho é nosso e estar com você nesse período me trouxe grande crescimento pessoal e profissional.

Ao laboratório LABSAN e a todos que estiveram presentes na etapa das minhas análises, em especial à professora Regina, ao técnico Rodrigo e a Gizely. Agradeço todo o apoio e confiança.

Aos laboratórios LUCCAR, LMC e ao Laboratório de Espectrometria Atômica-Labpetro, pelas análises realizadas.

Às empresas ArcelorMittal S/A, AEGEA, CESAN e Fluxo Ambiental, por todo o aporte estrutural e financeiro. Sem vocês, essa pesquisa não teria sido desenvolvida. Agradeço por acreditarem e incentivarem a ciência!

À toda equipe do departamento de coprodutos da ArcelorMittal, em especial ao Diego e a Clarice. Obrigada por todo o apoio e pela ajuda disponibilizada durante a pesquisa. Agradeço muito a motivação e por sempre estarem presentes quando precisei.

Por fim, à FAPES, por conceder a bolsa durante todo o período do doutorado.

"Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos".

Fernando Pessoa

RESUMO

A escassez de fósforo é um desafio crescente que impacta a segurança alimentar e a sustentabilidade global. É um recurso essencial na produção agrícola, o fósforo tornou-se cada vez mais escasso devido à sua extração intensiva e à falta de métodos eficazes de reciclagem. Uma fonte significativa desse elemento é o esgoto sanitário, que quando lançado nos corpos d'água sem o devido tratamento é gerado o processo chamado de eutrofização. No entanto, diversas inovações tecnológicas têm surgido para auxiliar na resolução desse problema, oferecendo soluções para remover e recuperar o fósforo do esgoto de maneira eficiente e sustentável. Essas tecnologias não só abordam a escassez iminente desse recurso vital, mas também buscam transformar o esgoto em uma fonte potencial de fósforo recuperável, alinhando-se a uma abordagem mais circular e responsável para o uso desse elemento essencial.

Essa pesquisa estudou o tratamento a nível terciário de esgoto sanitário em um wetland francês seguido de um filtro reativo de escória. Avaliou-se a remoção de P total, $P-PO_4^{3-}$, NTK, $N-NH_4^+$, $DBO_{5,20}$, DQO, SST, turbidez e coliformes termotolerantes em uma ETE piloto constituída por um wetland francês (1º estágio) e um filtro reativo de escória de aciaria LD (2º estágio). O wetland francês foi vegetado com a macrófita *Typha domingensis*, endêmica na região do estudo. O desempenho do sistema foi avaliado durante 350 dias sob condições variáveis de operação, em que a taxa hidráulica superficial do wetland francês variou de $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ até $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ e o tempo de detenção hidráulica (TDH) no filtro reativo de 2,3 até 10,7 dias com relação a seu volume aparente. O sistema se mostrou eficiente na remoção de SST, de matéria orgânica e de nitrogênio, gerando um efluente tratado com concentração de $SST < 2 \text{ mg/L}$, $DBO_{5,20} < 2 \text{ mg/L}$ e $NTK < 10 \text{ mg/L}$. Os resultados indicam ser possível se atingir consistentemente concentrações de P total menores do que 1 mg/L sob taxas de aplicação hidráulica superficial de $0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ no wetland francês e um tempo de detenção hidráulica igual a 3 dias no FRE (Filtro reativo de escória). O elevado pH no interior do filtro reativo causou uma remoção muito eficiente de coliformes termotolerantes do esgoto, atingindo-se concentrações de $0,0 \text{ NMP}/100\text{mL}$ no efluente final do sistema. Foram investigadas as estruturas cristalinas e morfológicas dos precipitados formados no filtro reativo, através de técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Os índices cristalinos de cada amostra foram determinados por meio dos difratogramas de DRX e do software CELREF, através do qual foram calculados os parâmetros de rede e o volume das células unitárias referentes a cada estrutura cristalina presente em cada amostra. Com base nos índices de referência de cada cristal, foram identificados os cristais calcita ($CaCO_3$), hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$), gismondina ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$), newberrita ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) e monetita ($CaPO_3(OH)$). Com o auxílio do CELREF, verificou-se que os parâmetros cristalográficos das amostras são similares aos das fichas referenciais de cada cristal.

Palavras-chave: Esgoto sanitário, tratamento terciário, wetland francês, escória, fósforo, adsorção e cristalização.

ABSTRACT

The scarcity of phosphorus is a growing challenge impacting food security and global sustainability. As an essential resource in agricultural production, phosphorus has become increasingly scarce due to intensive extraction and a lack of effective recycling methods. A significant source of this element is sewage, which, when discharged untreated into water bodies, triggers a process called eutrophication. However, several technological innovations have emerged to aid in addressing this issue, offering solutions to efficiently and sustainably remove and recover phosphorus from sewage. These technologies not only tackle the imminent shortage of this vital resource but also aim to transform sewage into a potential source of recoverable phosphorus, aligning with a more circular and responsible approach to using this essential element.

This study examined the tertiary treatment of sewage in a French wetland followed by a reactive slag filter. It assessed the removal of total phosphorus, P-PO_4^{3-} , NTK, N-NH_4^+ , $\text{DBO}_{5,20}$, DQO, TSS, turbidity, and thermotolerant coliforms in a pilot WWTP consisting of a French wetland (1st stage) and a LD steel slag reactive filter (2nd stage). The French wetland was vegetated with the *Typha domingensis* macrophyte, endemic to the study region. The system's performance was evaluated over 350 days under variable operating conditions, with the French wetland's superficial hydraulic loading rate ranging from $0.1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ to $0.8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ and the hydraulic retention time (HRT) in the reactive filter from 2,3 to 10,7 days concerning its apparent volume. The system proved efficient in removing TSS, organic matter, and nitrogen, resulting in treated effluent concentrations $\text{TSS} < 2 \text{ mg/L}$, $\text{BOD}_{5,20} < 2 \text{ mg/L}$ e $\text{NTK} < 10 \text{ mg/L}$. Results indicate consistent attainment of total phosphorus concentrations below 1 mg/L with superficial hydraulic loading rates of $0.4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ in the French wetland and a hydraulic retention time of 3 days in the RFS (Reactive Filter of Slag). The high pH within the reactive filter led to highly efficient removal of thermotolerant coliforms from sewage, achieving concentrations of $0.0 \text{ MPN}/100\text{mL}$ in the system's final effluent. The crystalline and morphological structures of the precipitates formed in the reactive filter were investigated using X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy techniques. The crystalline indices of each sample were determined through XRD diffractograms and the CELREF software, calculating lattice parameters and unit cell volumes for each crystal structure present in the samples. Based on each crystal's reference indices, calcite (CaCO_3), hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), gismondine ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), and monetite ($\text{CaPO}_3(\text{OH})$) crystals were identified. With CELREF's aid, it was verified that the crystalline parameters of the samples resembled those in the reference sheets for each crystal.

Keywords: Sanitary sewage, tertiary treatment, French wetland, slag, phosphorus, adsorption and crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Principais tecnologias do tratamento de esgoto	34
Figura 2.2: Representação do modelo de <i>wetland</i> de fluxo horizontal.....	37
Figura 2.3: Representação do modelo de <i>wetland</i> de fluxo vertical	38
Figura 2.4: Representação do modelo de <i>wetland</i> francês de fluxo vertical.....	38
Figura 2.5: : Mecanismo da precipitação da hidroxiapatita envolvendo águas residuárias e escória de aço	41
Figura 2.6: Desenho esquemático da configuração dos filtros utilizados. (A) vista superior dos filtros; (B) vista em seção transversal dos filtros preenchidos apenas com escória; (C) vista em seção transversal dos filtros EAF-pequeno + areia e BOF – pequeno + areia; a área tracejada mostra a escória usada para investigações químicas e mineralógicas	42
Figura 2.7: Observações SEM e análises EDX: (A) superfície da escória BOF antes dos experimentos; (B) superfície da escória EAF antes dos experimentos; (C) superfície da escória BOF após 52 semanas de operação do filtro; (D) superfície da escória EAF após 52 semanas de operação do filtro.	43
Figura 2.8: Tipos de obstruções em filtros de escória de aço e seu efeito na porosidade efetiva. (A): Precipitação química com estrutura organizada. (B): Precipitação química com estrutura desorganizada, levando à formação de zonas confinadas. (C): Acúmulo de sólidos suspensos não degradáveis (inorgânicos ou orgânicos) do afluente (entrada na parte inferior da figura). (D): Formação de um biofilme na superfície do grão de escória. (E): Efeito combinado hipotético de biofilme e estrutura cristalina desorganizada, levando a um aumento da formação de zonas confinadas	44
Figura 2.9: Diagrama esquemático da combinação das células utilizadas do sistema com a aplicação do fluxo vertical subsuperficial	45
Figura 2.10: Experimento utilizando um material compósito de escória como enchimento	46
Figura 2.11: Configurações experimentais dos sistemas em formato de cascata e lagoas, ambos usados para a neutralização do pH	49
Figura 2.12 - Distribuição regional da produção de aço no Brasil	50
Figura 2.13 - Fluxograma simplificado do processo de produção do aço.....	51
Figura 2.14 - Representação esquemática do processo forno com conversores a oxigênio (BOF ou LD)	53
Figura 2.15: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B)	56
Figura 2.16 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X	57
Figura 2.17: Esquema de difratômetro de raios X em geometria Bragg-Bretano	58
Figura 2.18: Difratoograma da escória de aço de fornos elétricos a arco (EAF)	59
Figura 2.19: Difratoograma dos precipitados que cobriram a superfície da escória após 52 semanas de experimentos em coluna.....	59
Figura 2.20: Difratoograma da coluna controle e (B) Difratoograma da coluna realizada o experimento da remoção de fósforo	60
Figura 2.21: Representação esquemática dos componentes do MEV.....	61

Figura 2.22: Imagens do MEV que representa os diferentes níveis morfológicos dos cristais formados em um filtro reativo de escória removedor de fósforo	62
Figura 2.23: (a) superfície da escória BOF antes da remoção do fosfato (b) superfície da escória EAF antes da remoção do fosfato; (c) análise química da superfície da escória EAF antes da remoção do fosfato; (d) superfície da escória BOF após remoção de fosfato; (e) superfície da escória EAF após a remoção de fosfato; (f) análise química da superfície da escória EAF após remoção de fosfato.	63
Figura 2.24: Organização cristalina em filtros de escória de aciaria alimentados com efluentes solúveis inorgânicos (painéis (A) e (B)) e orgânicos (painéis (C) e (D)). (A) e (B): Coluna 1, célula 2. Painel C : Coluna 2, célula 9. Painel (D): Coluna 2, célula 6	64
Figura 2.25: Medições de mapeamento MEV e EDS da superfície da escória siderúrgica (A e B) antes e (C e D) após a remoção do P. Na imagem do mapeamento EDS (E), os pontos vermelhos representam a distribuição de P na superfície da escória siderúrgica.....	65
Figura 3.1: Resumo gráfico do capítulo 3	79
Figura 3.2 – Croqui da ETE piloto	83
Figura 3.3: Sistema completo da ETE piloto (<i>wetland</i> francês + FRE)	84
Figura 3.4: Corte de um dos módulos do <i>wetland</i> francês	85
Figura 3.5: Croqui da vista superior do filtro reativo de escória	86
Figura 3.6: Vista frontal do filtro reativo de escória com o demonstrativo das tubulações de entrada e saída do esgoto	86
Figura 3.7: Processo completo do processo de desfosfatação e desinfecção do esgoto tratado.	89
Figura 3.8: Configuração do sistema de neutralização através da coluna aerada	90
Figura 3.9: Difratoograma de raios X da escória utilizada no experimento	91
Figura 3.10: Série histórica das taxas hidráulicas superficiais e da turbidez do <i>wetland</i> francês	94
Figura 3.11: Influência da taxa superficial sobre a eficiência do <i>wetlands</i> francês na remoção de turbidez	94
Figura 3.12: Variação do pH na entrada e na saída dos dois módulos do WF ao longo da pesquisa (WA = Módulo I e WB = Módulo II)	96
Figura 3.13 – Cargas volumétricas de DQO aplicadas e removidas nos dois módulos do WF	97
Figura 3.14 – Desenvolvimento das macrófitas no WF ao longo do experimento	98
Figura 3.15 – Decaimento das concentrações de P ao longo do leito de escória do FRE - TDH = 3 dias (Entrada = 0,0 m; P1 = 1 m; P2 = 2 m; P3 = 4 m; Saída = 4 m)	100
Figura 3.16: Série histórica das vazões diárias ($\frac{m^3}{d}$), TDH (d) e carga hidráulica ($\frac{m^3}{m^2 \cdot d}$) aplicadas no FRE	101
Figura 3.17 – Influência do tempo de detenção hidráulica sobre o pH da fase líquida em diferentes porções do FRE	103
Figura 3.18 – Efeito do pH sobre a remoção de P da fase líquida no FRE	103

Figura 3.19 – Efeito do pH sobre a remoção de N-NH_4^+ da fase líquida no FRE	103
Figura 3.20 – Concentração relativa (C/C_0) de Fósforo no efluente em função do tempo de detenção hidráulica (TDHr) no FRE	105
Figura 3.21: Equação derivada de uma cinética de primeira ordem aos dados experimentais	106
Figura 3.22: Série histórica do pH da ETE piloto	107
Figura 3.23: Boxplot dos valores de pH da ETE piloto	108
Figura 3.24: Série histórica das medidas de turbidez da ETE piloto	109
Figura 3.25: Boxplot dos valores de turbidez (NUT) da ETE piloto	109
Figura 3.26: Série histórica dos sólidos suspensos totais (SST) da ETE piloto	110
Figura 3.27: Boxplot dos valores sólidos suspensos totais (SST) da ETE piloto	111
Figura 3.28: Série histórica da demanda química de oxigênio (DQO) da ETE piloto	112
Figura 3.29: Boxplot dos valores da demanda química de oxigênio (DQO) da ETE piloto	112
Figura 3.30: Série histórica da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da ETE piloto	113
Figura 3.31: Boxplot dos valores da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da ETE piloto	113
Figura 3.32: Boxplot dos valores de NTK da ETE piloto	114
Figura 3.33: Boxplot dos valores de nitrogênio amoniacal da ETE piloto	114
Figura 3.34: Série histórica das concentrações de fósforo total (mg/L) da ETE piloto	116
Figura 3.35: Boxplot dos valores de fósforo total da ETE piloto	116
Figura 3.36: Série histórica das concentrações de ortofosfato (mg/L) da ETE piloto	117
Figura 3.37: Boxplot dos valores de ortofosfato da ETE piloto	117
Figura 3.38: Balanço de massa do fósforo total	118
Figura 3.39: Série histórica das eficiências (%) de remoção de fósforo total da ETE piloto	118
Figura 3.40: Boxplot dos valores de coliformes termotolerantes da ETE piloto	119
Figura 3.41: Formação do ácido carbônico (H_2CO_3) a partir da reação entre dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O)	120
Figura 3.42: Gráfico de contorno das torneiras 1, 2 e 3 relacionando o tempo de operação com as taxas de aeração aplicadas	123
Figura 3.43: Estimativa do tempo gasto para a obtenção de pH 9 para todas as taxas de aerações aplicadas	124
Figura 3.44: Resultados dos decaimentos dos pHs para o tempo de agitação de 1 minuto – 100 RPM	125
Figura 3.45: Resultados dos decaimentos dos pHs para o tempo de agitação de 15 minutos – 100 RPM	125
Figura 3.46: Desenho da vista lateral da ETE piloto (<i>wetland</i> francês + filtro reativo de escória)	138
Figura 3.47: Desenho da vista lateral esquerda, direita e superior do filtro reativo de escória	138

Figura 3.48: Tubulação de distribuição do esgoto na entrada do FRE	139
Figura 3.49: Instalação dos pontos de coleta no FRE	139
Figura 3.50: Demonstração da turbidez de todos os pontos da ETE piloto após 183 dias do início de funcionamento da ETE piloto	139
Figura 3.51: Turbidez de saída do FRE após 2 meses de operação	139
Figura 4.1: Resumo gráfico do capítulo 4	141
Figura 4.2: Mecanismo da acidez do solo reagindo com a cal para de transformar em água e dióxido de carbono	143
Figura 4.3: Estrutura cristalina da hidroxiapatita	144
Figura 4.4: Croqui da ETE piloto	146
Figura 4.5: Sistema completo da ETE piloto (<i>wetland</i> francês + FRE)	147
Figura 4.6: Corte de um dos módulos do <i>wetland</i> francês	148
Figura 4.7: Croqui da vista superior do filtro reativo de escória	149
Figura 4.8: Vista frontal do filtro reativo de escória com o demonstrativo das tubulações de entrada e saída do esgoto	149
Figura 4.9: Demonstração dos pontos de coleta dos precipitados no FRE	151
Figura 4.10: Lavagem da escória (B) Sedimentação dos precipitados (C) Secagem dos precipitados	152
Figura 4.11: Exemplo de uma célula unitária	154
Figura 4.12: Redes Bravais	155
Figura 4.13: Difratoograma de raios X da escória usada antes de passar pelo filtro reativo de escória	157
Figura 4.14: Difratoogramas de raios X das amostras A1, A2 e A3	160
Figura 4.15: Difratoogramas de raios X das amostras B1, B2 e B3	160
Figura 4.16: Difratoogramas de raios X das amostras C1, C2 e C3	161
Figura 4.17: Gráfico de barras comparativas das fases cristalográficas presentes em todos os pontos do FRE	164
Figura 4.18: Evidência da formação de cristais no meio granular do FRE	167
Figura 4.19: Características da retirada e preparo das amostras do FRE	168
Figura 4.20: EDS da escória antes de ser usada no filtro reativo de escória	169
Figura 4.21: EDS - Ponto A. Incidência de fósforo na superfície da escória	169
Figura 4.22: a) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) antes do experimento; b) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) após o experimento – início do FRE. c) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) após o experimento – meio do FRE; d) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) após o experimento – saída do FRE	170
Figura 4.23: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita	180
Figura 4.24: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita	180
Figura 4.25: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita	180

Figura 4.26: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita	181
Figura 4.27: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita	181
Figura 4.28: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita	181
Figura 4.29: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina	182
Figura 4.30: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina	182
Figura 4.31: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina	182
Figura 4.32: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita	183
Figura 4.33: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita	183
Figura 4.34: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita	183
Figura 4.35: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita	184
Figura 4.36: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita	184
Figura 4.37: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita	184
Figura 4.38: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita	185
Figura 4.39: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita	185
Figura 4.40: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina	186
Figura 4.41: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita	186
Figura 4.42: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais instrumentos regulatórios (normas, diretrizes e leis) referentes ao tratamento de esgoto sanitário em diversos países	33
Tabela 2.2: Principais modelos de <i>wetlands</i>	36
Tabela 2.3: Constituintes e mecanismos de remoção ocorridos nos <i>wetlands</i>	37
Tabela 2.4: Composição química (%) de diferentes lotes de escórias de aciaria BOF (LD) e EAF	54
Tabela 3.1: Parâmetros avaliados e respectivos métodos analíticos utilizados na pesquisa	88
Tabela 3.2: Composição química (%) elementar da escória de aciaria LD (BOF) utilizada na pesquisa	92
Tabela 3.3 – Estatística descritiva do desempenho do <i>wetland</i> francês na remoção de SST, DBO e DQO do esgoto sanitário	96
Tabela 3.4 – pHs obtidos na torneira 1 para todas as taxas de aerações aplicadas	121
Tabela 3.5 – pHs obtidos na torneira 2 para todas as taxas de aerações aplicadas	121
Tabela 3.6 – pHs obtidos na torneira 3 para todas as taxas de aerações aplicadas	122
Tabela 3.7: Equação da reta e R^2 da linha de cada taxa de aplicação de ar aplicada	124
Tabela 3.8 – Equações usadas nos cálculos das diluições dos ácidos	126
Tabela 3.9 – Massas de cada ácido necessárias para o decaimento de 2 unidades do pH de 1m ³ (1.000 litros) do efluente do FRE	126
Tabela 4.1: Parâmetros avaliados e respectivos métodos analíticos utilizados na pesquisa	150
Tabela 4.2: Especificações das técnicas mineralógicas utilizadas na caracterização com seus respectivos laboratórios	152
Tabela 4.3 : Composição química (%) elementar da escória de aciaria LD (BOF) utilizada na pesquisa	157
Tabela 4.4: Estatística descritiva das concentrações dos parâmetros do efluente do FRE	158
Tabela 4.5: Porcentagem da separação de fase das amostras do FRE	162
Tabela 4.6: Parâmetros de rede da fase calcita	165
Tabela 4.7: Parâmetros de rede da fase monetita	165
Tabela 4.8: Parâmetros de rede da fase hidroxiapatita	166
Tabela 4.9: Parâmetros de rede da fase gismondina	166
Tabela 4.10: Parâmetros de rede da fase newberrita	166

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BOF - Basic Oxygen Furnace

CESAN - Companhia Espírito-santense de Saneamento

COPISA - Cia Siderúrgica Paulista

CVa - Carga orgânica volumétrica

CSN - Companhia Siderúrgica Nacional

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

DBOC - Demanda Bioquímica de Oxigênio Carbonáceo

DQO - Demanda química de oxigênio

DRX - Difração de raios X

EAF - Eletric Arc Furnace

EDS - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

ETE - Estação de tratamento de esgoto

FH - Fluxo horizontal

FRE - Filtro reativo de escória

FRX - Fluorescência de raios X

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

FV - Fluxo vertical

FVF - Fluxo vertical francês

HAP – Hidroxiapatita

ICDD - International Center for Diffraction Data

JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards

JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards

LD - Linz Donawitz

LEMAC - Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção

LMC - Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

LUCCAR - Laboratório de Ultra Estrutura Celular Carlos Alberto Redins

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

Mg - Magnésio

NTK - Nitrogênio Total Kjeldahl

NTU - Unidade Turbidimétrica Nefelométrica

OD - Oxigênio dissolvido

OH - Open Heart

pH - potencial hidrogeniônico

PVC - Policloreto de vinila

SAL - Superfície de água livre

SST - Sólidos suspensos totais

TDH - Tempo de detenção hidráulico

THS – Taxa hidráulica superficial

UFC - Unidades Formadoras de Colônias

USIMINAS - Usina Siderúrgica Intendente Câmara

WC - *Wetlands* construídos

WF - *Wetland* francês

XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure

LISTA DE SÍMBOLOS

- $2d_{hkl}$ – distância interplanar;
- C_{in} – concentração de fósforo na entrada
- C_{out} – concentração de fósforo na saída
- F_c – fator de acúmulo dos cristais
- HRT_V – volume vazio inicial teórico
- k_L – coeficiente de transferência de massa da fase líquida
- V_1 e V_2 – volumes
- V_{total} – volume total do recipiente
- V_{vazios} – volume de vazios
- A_t – área interfacial para transferência de massa
- C – concentração de P em uma determinada distância no FRE
- C – detector
- C^* – concentração residual de P
- C_o – concentração de P no afluente ao FRE
- K – constante de 1ª ordem (d^{-1})
- k – é a constante cinética de dissolução da escória
- m – massa
- MM – massa molar
- n – ordem da reflexão
- O – eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram.
- $PT (\%)$ – Eficiência de remoção de fósforo
- Q – vazão média de alimentação do FRE
- S – amostra
- $\text{sen}\theta$ – ângulo de incidência.
- T – fonte dos raios X;
- t – tempo de percurso ao longo do FRE
- V – volume
- ε – porosidade do meio granular
- λ – comprimento de onda

SUMÁRIO

Capítulo 1	Erro! Indicador não definido.
1.1 INTRODUÇÃO.....	20
1.2 HIPÓTESES DA PESQUISA	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA	27
Capítulo 2	28
2.1 NECESSIDADE DO DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA SIMPLIFICADA PARA O TRATAMENTO DE ESGOTO	29
2.2 DEMANDA POR TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS DE SANEAMENTO.....	30
2.3 OBJETIVOS DO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM PEQUENOS SISTEMAS DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO	32
2.4 WETLANDS CONSTRUÍDOS	35
2.4.1 Modelo de <i>wetlands</i> francês	39
2.4.2 Principais condições operacionais dos <i>wetlands</i> construídos e seus desempenhos no tratamento do esgoto sanitário	39
2.4.3 Remoção de P do esgoto sanitário em filtros reativos de escória de aciaria	41
2.5 NEUTRALIZAÇÃO DO PH.....	46
2.6 PRODUÇÃO DO AÇO	49
2.6.1 Indústria siderúrgica no Brasil	49
2.6.2 Processo de produção do aço	51
2.6.3 Escória de aço	52
2.7 TÉCNICAS CRISTALOGRÁFICAS APLICADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS FORMADOS EM UM FILTRO REATIVO DE ESCÓRIA REMOVEDOR DE FÓSFORO DO ESGOTO	55
2.7.1 Lei de Bragg	56
2.7.2 Técnica de difração	57
2.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
Capítulo 3	78
3.1 INTRODUÇÃO	80
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	83
3.2.1 <i>Wetland</i> francês	84
3.2.2 Filtro reativo de escória (FRE)	86
3.2.3 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF)	87
3.2.4 Análise dos parâmetros físico-químicos.....	87

3.2.5 Neutralização do efluente do FRE	88
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
3.3.1 <i>Wetlands</i> construídos	92
3.3.2 Filtro reativo de escória (FRE)	99
3.3.3 Desempenho do conjunto WF + FRE ao longo do tempo	107
3.3.4 Neutralização	120
3.4 CONCLUSÕES	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
Capítulo 4	140
4.1 INTRODUÇÃO	142
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	145
4.2.1 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF) antes do processo	145
4.2.2 Parque experimental	146
4.2.3 <i>Wetland</i> francês.....	147
4.2.4 Filtro reativo de escória (FRE)	149
4.2.5 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF) antes do processo	150
4.2.6 Análise dos parâmetros físico-químicos	150
4.2.7 Remoção e caracterização dos cristais precipitados no filtro reativo de escória (FRE)	151
4.2.8 Cálculo das fases cristalinas presentes e dos índices cristalinos	153
4.2.9 Parâmetros de rede e o volume das células unitárias.....	153
4.2.10 Refinamento cristalino através do <i>software</i> CELREF	155
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	157
4.3.1 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF)	157
4.3.2 Filtro reativo de escória (FRE)	158
4.3.3 Caracterização dos precipitados formados no FRE	159
4.4 CONCLUSÕES	171
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173
Capítulo 5	188
5.1 CONCLUSÕES	189
5.2 RECOMENDAÇÕES PARA OS TRABALHOS FUTUROS	191

Capítulo 1

Introdução

1.1 INTRODUÇÃO

O saneamento básico consiste em um conjunto de ações que visa proteger a saúde humana e preservar o meio ambiente (Ross *et al.*, 2021), além de promover o desenvolvimento econômico (Guerrant *et al.*, 2013). Sabe-se que aproximadamente dois bilhões de pessoas no mundo ainda não possuem nenhum tipo de serviço do saneamento básico (Unicef/Who, 2019), o que está na origem dos péssimos resultados dos indicadores de saúde pública em diversos países. Em 2017, estimava-se que ocorreram 1,4 milhão mortes por doenças veiculadas pela água em todo o mundo e, nas regiões de baixa renda, 19% das mortes dos indivíduos menores que cinco anos devido a diarreia (Freeman *et al.*, 2017).

Mundialmente, 2 bilhões de pessoas (26% da população) não têm acesso à água potável e 3,6 bilhões (46%) não possuem esgotamento sanitário adequado (Unesco, 2023). No Brasil, além da cobertura ainda limitada do abastecimento de água, é enorme o déficit do serviço de esgotamento sanitário. A ausência de sistemas de coleta e tratamento do esgoto sanitário, além de gerar inúmeros problemas de saúde, causa também grandes problemas ambientais. Além da depleção de oxigênio nos corpos d'água, a eutrofização dos corpos d'água lênticos se espalha pelo mundo e reduz a diversidade biológica (Akinawo, 2023; Yang, 2022).

Em contrapartida, a engenharia sanitária moderna reconhece as águas residuárias, e em especial o esgoto sanitário, como fontes de produtos com elevado valor agregado, como água, energia e nutrientes (Al-Anzi, 2022). O esgoto sanitário é rico em nutrientes, como o fósforo (P), nitrogênio (N) e potássio (K), que podem ser utilizados na agricultura como fertilizantes de liberação lenta (Lee *et al.*, 2021; Siciliano *et al.*, 2020). O Nitrogênio é o principal elemento responsável pelo crescimento saudável das plantas, enquanto que o Potássio promove a absorção de água e as protege de parasitas. Já o fósforo é essencial para o metabolismo vegetal e promove uma maturação rápida das plantas (Di Costanzo *et al.*, 2021).

A remoção e a reciclagem dos nutrientes do esgoto sanitário têm se tornado uma grande alternativa para a fabricação dos fertilizantes de maneira ecológica (Capua *et al.*, 2022). Esta é uma prática que preserva as minas de superfície de onde é extraída a maior quantidade do fósforo empregado na agricultura mundial hoje em dia. Além disso, diminui a dependência do mercado internacional dos fertilizantes, que foi seriamente impactado pela guerra da Ucrânia nos últimos meses (Arndt *et al.*, 2023). Trata-se aqui da aplicação do conceito de economia circular no tratamento de esgoto, o que promove a sustentabilidade, a conservação dos recursos e a redução do impacto ambiental, contribuindo para um futuro mais sustentável e resiliente.

Por outro lado, o setor industrial também reconhece cada vez mais a importância e os benefícios da economia circular e tem adotado medidas para incorporar esse conceito em suas práticas e processos (Arruda *et al.*, 2021). As siderúrgicas têm adotado diversas práticas de economia circular em suas operações para maximizar a eficiência, reduzir o desperdício e minimizar o impacto ambiental (Hagedorn *et al.*, 2022). Reciclagem, recuperação dos subprodutos, eficiência energética e desenvolvimento de materiais mais sustentáveis, são algumas das práticas através das quais as siderúrgicas estão buscando tornar suas operações mais sustentáveis, contribuindo para uma economia circular (Tola *et al.*, 2023). Nesse sentido, os diversos tipos de resíduos siderúrgicos, em especial aqueles que são gerados durante o processo

de produção de aço, podem contribuir significativamente. Um deles é a escória de aciaria LD (*Linz Donawitz*) ou BOF (*Basic Oxygen Furnace*), formada pela fusão e subsequente resfriamento dos resíduos sólidos resultantes da produção de aço a partir de matérias-primas, como minério de ferro, carvão e calcário.

A composição química da escória de aciaria pode variar entre diferentes processos siderúrgicos e até mesmo dentro de uma mesma planta siderúrgica, dependendo das condições operacionais e das matérias-primas utilizadas. No entanto, de forma geral, este material é composto principalmente por óxidos de ferro (FeO , Fe_2O_3), óxido de silício (SiO_2), óxido de cálcio (CaO) e, em menor quantidade, por óxido de alumínio (Al_2O_3) (Rojas *et al.*, 2021). Além desses elementos principais, a escória de aciaria também pode conter, em menor quantidade, magnésio, manganês, potássio, sódio e traços de outros metais.

Considerada como um coproduto da fabricação do aço, a escória de aciaria pode ser usada como material cimentício e está sendo amplamente utilizada na engenharia rodoviária para a pavimentação de estradas (Xu *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2023). Porém, devido a produção intensiva deste material, a indústria siderúrgica entende ser necessário aumentar as suas opções de uso em atividades produtivas baseadas no conceito da economia circular e que respeitem o meio ambiente (Liu; Yu; Wang, 2020; Gencel *et al.*, 2021).

Em função de suas características, as escórias oriundas da produção do aço vêm sendo estudadas como componente de filtros reativos utilizados no tratamento de águas residuárias, para remover contaminantes específicos por meio de reações químicas (Lee *et al.*, 2021). Geralmente compostos por um material granular, esses filtros são utilizados para remover metais pesados, nutrientes (nitrogênio e fósforo) e substâncias orgânicas de águas residuárias, sendo os mais conhecidos os filtros reativos de carvão ativado e de zeólita.

Os filtros reativos de escória de aciaria são particularmente eficazes na desfosfatação de águas residuárias, por conter grandes quantidades de óxidos de Ca, Mg, Fe e Al, que facilitam o mecanismo de remoção através dos processos de adsorção e precipitação química (Ahmad *et al.*, 2020). Uma vez removido, o fósforo pode ser recuperado e reutilizado em várias aplicações, como a produção de fertilizantes (Du *et al.*, 2019; Duboc *et al.*, 2022). Isso contribui para a economia circular, pois reduz a dependência de fontes de fósforo não renováveis e minimiza a necessidade de mineração adicional.

De uma maneira geral, os principais mecanismos de remoção do fósforo com a escória de aço estão relacionados à dissolução de CaO da escória seguida pela precipitação de fosfato de Ca e pela adsorção de fosfato nos hidróxidos metálicos (Barca *et al.*, 2014). No entanto, o desempenho da desfosfatação neste tipo de processo depende das características físico-químicas da escória de aciaria, e dos parâmetros operacionais tais como o tempo de detenção hidráulica e o tempo de funcionamento do equipamento (Claveau-Mallet *et al.*, 2018; Peen *et al.*, 2020). É importante ressaltar que, periodicamente, o meio granular desses filtros precisa ter sua atividade química regenerada ou deve ser substituído por outro material novo, para que a eficiência de remoção de fósforo do processo seja mantida em níveis elevados.

Questões relativas aos mecanismos que resultam da remoção de fósforo da fase líquida neste tipo de processo ainda são estudadas, sobretudo no que tange a imobilização do fósforo no interior do filtro reativo. Adsorção, precipitação e cristalização atuam concomitantemente na

formação de partículas sólidas insolúveis que se acumulam sobre os grãos e nos interstícios da escória de aciaria, contribuindo para a perda paulatina da atividade química do meio reativo. É possível retardar esta perda de atividade, mantendo-se o desempenho adequado do filtro reativo de escória de aciaria LD na desfosfatação.

Assim, esse trabalho aborda o tratamento terciário de esgoto sanitário em um *wetland* francês seguido de um filtro reativo que possuía escória de aciaria LD como meio de enchimento. Até onde foi possível se avaliar, esta é a primeira pesquisa experimental que:

1. Comparou duas alternativas para neutralizar o pH do efluente do filtro reativo de escória (FRE):
 - Aeração em coluna de transferência de massa;
 - Neutralização ácida utilizando ácidos comerciais e um efluente ácido reciclado da indústria da galvanização de aço.
2. Avaliou a composição química das partículas sólidas formadas no filtro reativo de escória (FRE) através de cristalografia, com ênfase na identificação quantitativa das fases cristalinas presentes, bem como seus referidos parâmetros de rede e os volumes das células unitárias dos cristais identificados.

1.2 HIPÓTESES DA PESQUISA

A hipótese norteadora dessa tese é que a combinação de um *wetland* francês seguido de um filtro reativo de escória é uma alternativa eficiente para o tratamento a nível terciário do esgoto sanitário. Com essa tecnologia é possível a remoção de P total, $P-PO_4^{3-}$, NTK, $N-NH_4^+$, DBO, DQO, SST, turbidez e coliformes termotolerantes em concentrações muito baixas, compatíveis com as normas mais rigorosas para tratamento de esgoto sanitário.

Como questões relevantes a serem respondidas ao longo do desenvolvimento do estudo, estão incluídas:

- O processo de desfosfatação no filtro reativo de escória ocorre pela precipitação química do fósforo através da dissolução de CaO da escória seguida pela precipitação de fosfato de Ca?
- O pH elevado do efluente final do sistema formado pelo *wetland* francês seguido de um filtro reativo de escória pode ser neutralizado através de aeração ou de acidificação?
- Na superfície da escória precipita-se cristais como $CaCO_3$ (calcita), $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroxiapatita), $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ (gismondina), $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (newberrita) e $CaPO_3(OH)$ (monetita)?

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, S.Z.N.; AL-GHEETHI, A.; HAMDAN, R.; OTHMAN, N. Efficiencies and mechanisms of steel slag with ferric oxides for removing phosphate from wastewater using a column filter system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09582-7>.

AKINNAWO, S. O. Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical and biological techniques for mitigation Strategies. **Environmental Challenges**, V. 12, 2023. DOI:10.1016/j.envc.2023.100733.

AL-ANZI, F. S. Building a planter system using waste materials using value engineering environmental assessment. **Scientific Reports**, 2344, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05300-0>.

ARNDT, C., DIAO, X., DOROSH, P., PAUW, K., THURLOW. The Ukraine war and rising commodity prices: Implications for developing countries. **Global Food Security**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2023.100680>.

ARRUDA, E. H., MELATTO, R. A. P. B., LEVY, W., CONTI, D. M. Circular economy: A brief literature review (2015–2020). **Sustainable Operations and Computers**, V. 2, Pages 79–86, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.susoc.2021.05.001>.

BARCA, C., MEYER, D., LIIRA, M., DRISSEN, P., COMEAU, Y., ANDRÈS, Y., CHAZARENC, F. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: Removal mechanisms and performance. **Ecological Engineering**, v. 68, p. 214–222, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.065>.

CAPUA, F. D., SARIO, S., FERRARO, A., PETRELLA, A., RACE, M., PIROZZI, F., FRATINO, U., SPASIANO, D. Phosphorous removal and recovery from urban wastewater: Current practices and new directions. **Science of The Total Environment**, v. 823, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153750>.

CLAVEAU-MALLET, D., BOUTET, E., COMEAU, Y. Steel slag filter design criteria for phosphorus removal from wastewater in decentralized applications. **Water Research**, v. 143, p. 28–37, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.032>.

DI COSTANZO, N.; CESARO, A.; DI CAPUA, F.; ESPOSITO, G. Exploiting the Nutrient Potential of Anaerobically Digested Sewage Sludge: A Review. **Energies**, 14 (23), 2021. <https://doi.org/10.3390/en14238149>.

DU, C., GAO, X., UEDA, S., KITAMURA, S. Y. Separation and recovery of phosphorus from steelmaking slag via a selective leaching–chemical precipitation process. **Hydrometallurgy**, v. 189, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105109>.

DUBOC, O., MORA, A. H., WENZEL, J. S. Improving the prediction of fertilizer phosphorus availability to plants with simple, but non-standardized extraction techniques. **Science of The Total Environment**, v. 806, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150486>.

FREEMAN, M. C.; GARN, J. V., SCLAR, G. D.; BOISSON, S., MEDLICOTT, K., ALEXANDER, K. T., PENAKALAPATI, G., ANDERSON, D., MAHTANI, A. G., GRIMES, J. E. T., REHFUESS, E. A., CLASEN, T. F. The impact of sanitation on infectious disease and nutritional status: A systematic review and meta-analysis. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 220, p. 928–949, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.05.007>.

GENCEL, O., KARADAG, O., OREN, O. H., BILIR, T. Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review. **Construction and Building Materials**, v. 283, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122783>.

GUERRANT, R. L., DEBOER, M. D., MOORE, S. R., SCHARF, R. J., LIMA, A. A. M. The impoverished gut—a triple burden of diarrhoea, stunting and chronic disease. **Nature Reviews Gastroenterol Hepatol.**, p. 220-229, 2013. <https://doi.org/10.1038/nrgastro.2012.239>.

HAGEDORN, W., JAGER, S., WIECZOREK, L., KRONENBERG, P., GREIFF, K., WEBER, S., ROETTGER, A. More than recycling – The potential of the circular economy shown by a case study of the metal working industry. **Journal of Cleaner Production**, v.. 377, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134439>.

LEE, H., PENG, Y, L., WHANG, L.M., L, J. D. Recycled Steel Slag as a Porous Adsorbent to Filter Phosphorus-Rich Water with 8 Filtration Circles. **Materials (Basel)**, 14(12), 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14123187>.

LIU, J., YU, B., WANG, Q. Application of steel slag in cement treated aggregate base course. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121733>.

PEEN, C., LIVINGSTON, S., SHEDEKAR, V., KING, K., WILLIAMS, M. Performance of Field-Scale Phosphorus Removal Structures Utilizing Steel Slag for Treatment of Subsurface Drainage. **Water**, 12(2), 2020. <https://doi.org/10.3390/w12020443>.

ROJAS, Y. A. P., LÓPEZ, E, V., DÍAZ, R. O. Morphological, chemical, and mineralogical characterization of concrete mixtures produced by electric arc furnace slag. **Journal of Physics: Conference Series** 2046, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2046/1/012035>.

ROSS, I., CUMMING, O., DREIBELBIS, R., ADRIANO, Z., NALA, R., GRECO, G. How does sanitation influence people's quality of life? Qualitative research in low-income areas of Maputo, Mozambique, **Social Science & Medicine**. 272, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.socscimed.2021.113709>.

SICILIANO, A.; LIMONTI, C.; CURCIO, G.M.; MOLINARI, R. Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. **Sustainability**, 12(18), 7538, 2020. <https://doi.org/10.3390/su12187538>.

TOLA, F., MOSCONI, E. M., MARCONI, M., GIANVINCENZI, M. Perspectives for the Development of a Circular Economy Model to Promote Ship Recycling Practices in the European Context: A Systemic Literature Review. **Sustainability**, 15(7), 2023. <https://doi.org/10.3390/su15075919>.

UNESCO, Imminent risk of a global water crisis, warns the UN World Water Development Report 2023. Disponível em [http:// https://www.unesco.org/en/articles/imminent-risk-global-water-crisis-warns-un-world-water-development-report](http://https://www.unesco.org/en/articles/imminent-risk-global-water-crisis-warns-un-world-water-development-report) 2023#:~:text=Globally%2C%202%20billion%20people%20(26,Water%20Conference%20in%20New%20York. Acesso em 21/06/2023.

UNICEF/WHO. Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2017. Special Focus on Inequalities, New York, 2019.

XU, P.; ZHANG, D.; MIAO, Y.; SANI, B.M.; ZHANG, K. Development and characterization of a novel steel slag-based composite phase change aggregate for snow/ice melting of asphalt pavements. **Constr. Build. Mater.**, 341, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127769>.

YANG, C. Review on the Causes of Eutrophication in Water. ISEMSS, ASSEHR 687, pp. 246–252, 2022. https://doi.org/10.2991/978-2-494069-31-2_30.

ZHANG, Y., JIANG, T., LI, S., WANG, W. Engineering Properties and Environmental Impact of Soil Mixing with Steel Slag Applied in Subgrade. **Appl. Sci.** 13(3), 1574, 2023; <https://doi.org/10.3390/app13031574>.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

GERAL

Investigar o tratamento de esgoto sanitário a nível terciário em um sistema composto pela associação em série de um *wetlands* francês e um filtro reativo preenchido com um meio granular constituído por escória de aciaria LD (BOF).

ESPECÍFICOS

- Estudar o desempenho de um sistema associando em série um *wetland* francês e um filtro reativo de escória de aciaria LD (BOF) no tratamento a nível terciário de esgoto sanitário;
- Estudar alternativas tecnológicas para neutralizar o pH do efluente alcalino do filtro reativo de escória de aciaria;
- Investigar as estruturas cristalinas e morfológicas dos cristais precipitados no filtro reativo de escória de aciaria LD (BOF), bem como calcular os seus respectivos parâmetros de rede e os volumes das suas células unitárias.

Capítulo 2

Referencial teórico

2.1 NECESSIDADE DO DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA SIMPLIFICADA PARA O TRATAMENTO DE ESGOTO

O desenvolvimento de tecnologias simplificadas de tratamento de esgoto é fundamental nos dias de hoje, dados os desafios globais relacionados à saúde pública e à sustentabilidade ambiental (Ghumire *et al.*, 2021; Khanna & Das, 2016). As novas soluções de saneamento devem ser mais acessíveis e adaptáveis a uma ampla variedade de contextos, para beneficiar comunidades em todo o mundo e reverter o déficit de saneamento (Delaire *et al.*, 2021).

As tecnologias convencionais de esgotamento sanitário comprovadamente enfrentam dificuldades na redução do déficit de saneamento no mundo. Em geral, elas se baseiam em uma hierarquia de processos convencionada ao longo do século XX, que inclui (Von Sperling & Sezerino, 2018):

- Pré-Tratamento: envolve a remoção de sólidos grosseiros presentes no esgoto bruto, principalmente para proteger os equipamentos e processos subsequentes;
- Tratamento Primário: visa remover sólidos suspensos e parte da matéria orgânica do esgoto, geralmente por sedimentação em decantadores primários;
- Tratamento Secundário: visa remover uma porção significativa da matéria orgânica (particulada e solúvel) presente no esgoto através de processos biológicos;
- Tratamento Terciário: etapa que pode ser necessária para remover poluentes específicos, como nutrientes (Nitrogênio e Fósforo), patógenos, substâncias químicas tóxicas ou sólidos finos.

A cobertura dos sistemas de saneamento no mundo é a maior comprovação de que muitos países não têm os recursos financeiros, humanos e institucionais suficientes para planejar, construir, operar e manter sistemas convencionais de esgotamento sanitário de maneira eficaz (Risch *et al.*, 2015). Estes sistemas envolvem infraestrutura cara, o que torna o investimento inicial e os custos de operação e manutenção elevados (Mulder, 2019). Ademais, a construção e operação de sistemas de esgotamento sanitário deste tipo requerem grandes quantidades de recursos, como equipamentos, água, energia e outros produtos consumíveis (Obaideein *et al.*, 2022). Muitos sistemas convencionais são centralizados, o que é impossível de ser implementado em áreas remotas ou em desenvolvimento, por demandarem altos investimentos de capital, além de operação e manutenção especializadas e contínuas (Adhikari & Halden, 2022; Capodaglio, 2017). Além disso, a implantação de soluções convencionais geralmente leva muito tempo, o que pode resultar em atrasos significativos na prestação de serviços de saneamento adequados (Parkinson & Tayler, 2003).

Esta realidade é a mola propulsora do desenvolvimento de novas tecnologias de saneamento em curso em todo o planeta (Tobias *et al.*, 2017). As novas soluções buscam considerar as peculiaridades regionais, como disponibilidade de recursos, clima, nível de desenvolvimento sócio-econômico e disponibilidade de mão de obra (Unesco, 2014). Seus objetivos precípuos de desempenho permanecem sendo o controle da poluição hídrica e a proteção da saúde coletiva, porém respeitando a capacidade de investimento local. Isso significa na prática que as novas tecnologias simplificadas de tratamento de esgoto devem atingir elevadas eficiências na

remoção de poluentes (além de DBO e SST) e, ao mesmo tempo, evitar padrões de sofisticação estrutural vigentes (Schaider *et al.*, 2017).

Muitas tecnologias simplificadas são projetadas levando-se em consideração as condições locais, como disponibilidade de recursos, clima, nível de desenvolvimento e disponibilidade de mão de obra (Capodaglio *et al.*, 2016). Quando implementadas corretamente, podem reduzir significativamente a poluição hídrica, melhorando a qualidade da água nos corpos d'água locais (Yang *et al.*, 2022). Portanto, as tecnologias simplificadas de tratamento de esgoto não são sinônimo de baixa eficiência na remoção de poluentes (Ahmed *et al.*, 2022). Seus desempenhos no tratamento dependem de vários fatores, incluindo o projeto, a implementação e o contexto em que são usadas.

Por exemplo, a remoção de DBO pode ser atingida eficientemente em ETEs com *wetlands* (Gizinska-Górna *et al.*, 2020) e a desinfecção é uma das competências de sistemas de lagoas de estabilização (Liu *et al.*, 2018). No entanto, sabe-se que a eficácia das tecnologias simplificadas de tratamento de esgoto disponíveis atualmente pode variar dependendo da situação específica. Além disso, fatores como planejamento adequado, treinamento da comunidade, manutenção regular e monitoramento são de grande relevância para o sucesso do empreendimento (Arroyo & Molinos-Senante, 2018). O fato é que a grande maioria das tecnologias simplificadas possui limitações intrínsecas em termos de remoção de poluentes específicos diferentes da matéria orgânica (DBO) e sólidos suspensos. Muitas vezes estas não são projetadas para alcançar altos níveis de remoção de poluentes, mas sim para fornecer uma melhoria significativa em comparação com a descarga direta de esgoto não tratado (Wear *et al.*, 2021). Em muitos casos em que o padrão de qualidade do efluente tratado é muito rigoroso, a combinação de várias tecnologias simplificadas e a implementação de medidas adicionais, como desinfecção, são necessárias. Por isso, há uma demanda importante por tecnologias simplificadas que sejam capazes, em uma configuração sem muitas etapas de tratamento, de remover matéria orgânica, nutrientes (N e P) e patógenos a níveis compatíveis com o controle da eutroficação de corpos d'água e com o reúso de água (Mohsenpour *et al.*, 2021).

2.2 DEMANDA POR TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS DE SANEAMENTO

Além da capacidade de produzir efluentes tratados de qualidade, é importante que as novas tecnologias simplificadas para tratamento sejam capazes de recuperar produtos do esgoto sanitário. Trata-se de uma tendência mundial no setor de saneamento, moldada pela influência dos conceitos NEXUS e economia circular (Siciliano *et al.*, 2020).

O conceito NEXUS aplicado ao saneamento se refere à abordagem integrada e interconectada para lidar com os desafios relacionados à água, energia e alimentos (Giatti *et al.*, 2016). Essa abordagem reconhece a estreita interdependência entre esses três elementos essenciais para a vida e procura otimizar o uso e a gestão deles de maneira sustentável. O NEXUS reconhece a água como um recurso fundamental para o saneamento básico, bem como para a produção de alimentos e energia. Seu uso eficiente e sustentável é crucial para atender às necessidades humanas, agrícolas e industriais. Por outro lado, a produção e o fornecimento de energia frequentemente consomem grandes quantidades de água, seja na geração de eletricidade, no resfriamento de usinas termelétricas ou em outras aplicações. Ao mesmo tempo, a

disponibilidade de energia é essencial para o funcionamento de sistemas de tratamento de água e esgoto. Por fim, a produção de alimentos requer água para irrigação, processamento e transporte. Além disso, a produção agrícola pode afetar a qualidade da água por meio do uso de pesticidas e fertilizantes. Para Viana & Silva (2023), o planejamento de projetos de saneamento baseados no NEXUS resulta em soluções com maior sustentabilidade no uso de água, energia e alimentos, considerando suas interconexões e impactos ambientais, sociais e econômicos. Morales-García & Rubio (2022) considera esta prática particularmente importante em um contexto de crescente escassez de recursos naturais e mudanças climáticas.

Por outro lado, a economia circular prioriza a melhoria da utilização dos recursos naturais, enfatizando a otimização dos processos de fabricação que minimizam ou interrompem a dependência da matéria-prima virgem (Schöggel, Stumpf, Baumgartner, 2020; Kirchherr, Reike, Hekkert, 2017). Os materiais são utilizados em regime de cadeia cíclica, o que reduz a extração e amplia a disponibilidade dos mesmos (Barbaritano, Bravi, Savelli, 2019). A economia circular aplicada ao saneamento está na origem do “saneamento focado em recursos”, que prioriza a recuperação de energia, a reciclagem de nutrientes e o reúso de água a partir do tratamento de esgoto sanitário (Ye *et al.*, 2020). Em sistemas de saneamento urbanos, a prática de compartilhamento de infraestrutura e recursos entre diferentes municípios vizinhos, por exemplo, é uma medida que reduz custos e melhora a eficiência operacional. O emprego de sistemas de esgotamento que permitam o reúso de água de forma segura reduz a demanda por água potável e minimiza o desperdício (Giammar *et al.*, 2022). A recuperação de nutrientes (N e P) do esgoto permite a reciclagem dos mesmos na forma de fertilizantes para uso na agricultura, reduzindo a necessidade de importação de fertilizantes químicos (Sniatala *et al.*, 2023; Hidalgo *et al.*, 2021). O aproveitamento do biogás gerado a partir do tratamento de esgoto para a geração de eletricidade, aquecimento urbano ou até mesmo como combustível veicular também já é uma realidade em diversos países (Udaeta *et al.*, 2019).

Outro conceito muito importante para viabilizar a universalização do saneamento é a Inovação Frugal (Pansera & Sarkar, 2016). As soluções tecnológicas que nele se baseiam focam no desenvolvimento de soluções mais econômicas e acessíveis, para tornar os serviços de saneamento acessíveis às populações de baixa renda em áreas rurais e urbanas onde os recursos financeiros são limitados. Elas geralmente são concebidas como escaláveis, podendo ser implementadas em uma variedade de contextos e atender as diferentes contingentes populacionais (Mijthab *et al.*, 2021). Para tanto, os projetos desta natureza tendem a ser sensíveis às condições físicas, culturais e ambientais das áreas de projeto, prevendo sua adaptação às necessidades específicas de comunidades e regiões. Geralmente, tais projetos fazem uso de recursos locais e materiais de baixo custo, reduz a dependência dos recursos importados e minimizam o impacto ambiental (Chen *et al.*, 2022). O seu sucesso depende da participação ativa da comunidade no planejamento, implementação e manutenção dos sistemas de saneamento, o que aumenta o senso coletivo de propriedade e responsabilidade (Nelson *et al.*, 2021).

Por outro lado, soluções tecnológicas inovadoras e sustentáveis para o gerenciamento das excretas humanas em áreas rurais podem superar algumas limitações das tecnologias convencionais se inspiradas no conceito da economia circular. A gestão adequada das excretas é essencial para a saúde do homem do campo, por reduzir a contaminação da água e do solo

por patógenos e, consequentemente, melhorar a qualidade de vida nas áreas rurais (Clasen *et al.*, 2010). Mas, muito além deste objetivo importante, sistemas descentralizados para gerenciamento das excretas reduzem a necessidade de infraestrutura centralizada e, consequentemente, economizam energia e recursos em muitos casos (Massoud *et al.*, 2009). As mais recentes tendências tecnológicas indicam que o tratamento do esgoto em sistemas descentralizados simplificados devem integrar as seguintes capacidades (Khan, 2016):

- Deve atender aos padrões de qualidade do arcabouço regulatório;
- Baixo custo de implantação (inovação frugal);
- Simplicidade operacional e de manutenção (inovação frugal);
- Sustentabilidade a longo prazo (inovação frugal);
- O tratamento deve ser focado na recuperação de recursos (água, energia e nutrientes);
- (economia circular e NEXUS).

2.3 OBJETIVOS DO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM PEQUENOS SISTEMAS DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO

A demanda por novas tecnologias simplificadas de tratamento de esgoto ocorre em um momento que os padrões de qualidade de esgoto tratado no mundo estão em constante evolução devido a uma série de fatores, incluindo avanços tecnológicos, preocupações ambientais e regulamentações governamentais (Schellenberg *et al.*, 2020). Os padrões de qualidade estão se tornando mais rigorosos, com limites mais baixos para poluentes, incluindo sólidos suspensos, matéria orgânica, nutrientes (N e P), metais pesados e patógenos (Sylwan & Thorin, 2021).

Por isso, há no mundo uma crescente adoção de tecnologias de tratamento avançado, capazes de remover poluentes de maneira mais eficaz (Salamanca *et al.*, 2023). Outro fator determinante dessa tendência é o aumento da insegurança hídrica em todo o planeta, o que provoca a multiplicação de empreendimentos com reúso de água a partir do esgoto sanitário, principalmente para fins não potáveis, como irrigação, resfriamento industrial e até mesmo água potável indireta após tratamento adicional (Cosgrove & Loucks, 2015). Além disso, o controle de micropoluentes, como produtos farmacêuticos, produtos químicos industriais e produtos de higiene pessoal, também está se tornando uma preocupação crescente (Falahi *et al.*, 2022).

Por fim, há uma tendência de harmonização dos padrões de qualidade da água e esgotos tratados em nível global (Ricart *et al.*, 2019). Esta é uma consequência de um mundo cada vez mais interconectado, mas também do incremento do comércio de água tratada, da cooperação internacional e da proteção de ecossistemas transfronteiriços (Wichelns *et al.*, 2015).

Não obstante, os níveis de tratamento de esgoto impostos podem variar significativamente em todo o mundo, dependendo das características sócio-econômicas e ambientais de cada país. Os padrões tendem a ser mais rigorosos em países desenvolvidos, onde a infraestrutura e os recursos financeiros são mais disponíveis em comparação com países em desenvolvimento (Voulvoulis, 2018). É justamente deles que emerge a tendência de aumento dos níveis de tratamento, sob a lógica da proteção da saúde pública e do meio ambiente, incluindo a remoção de poluentes emergentes, como produtos farmacêuticos e produtos químicos industriais.

Um resumo dos principais instrumentos regulatórios (normas, diretrizes, e leis) referentes ao tratamento de esgoto sanitário em diversos países é apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Principais instrumentos regulatórios (normas, diretrizes e leis) referentes ao tratamento de esgoto sanitário em diversos países.

País	Normas, diretivas, e leis	Descrição
Estados Unidos	Clean Water Act (CWA)	Esta lei federal estabelece padrões para a qualidade da água e regula a descarga de poluentes nos corpos d'água. Através da CWA, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) define normas para o tratamento de esgoto.
União Europeia	Diretiva Quadro da Água (Water Framework Directive)	Esta diretiva estabelece metas para a qualidade da água e a gestão de recursos hídricos em toda a União Europeia. Ela também influencia as regulamentações de tratamento de esgoto em países membros.
Brasil	Lei Federal nº 11.445/2007	Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico, incluindo o tratamento de esgoto.
	Resolução CONAMA nº 430/2011	Define os padrões de lançamento de efluentes no Brasil.
Japão	Lei de Águas e Controle da Poluição da Água	Regula a gestão da água e o tratamento de esgoto no Japão.
Austrália	Environmental Protection Act	Regula as questões ambientais, incluindo o tratamento de esgoto, em diferentes estados e territórios.
Índia	Swachh Bharat Abhiyan	Uma campanha nacional para a limpeza da Índia que inclui a construção das instalações de tratamento de esgoto em áreas urbanas e rurais.
China	Lei de Prevenção e Controle da Poluição da Água	Regula o tratamento de esgoto e a poluição da água na China.
África do Sul	National Water Act	Regula a gestão e o tratamento da água, incluindo o tratamento de esgoto.
Canadá	Canadian Environmental Protection Act	Regula a proteção do meio ambiente, incluindo o tratamento de esgoto, em nível federal.

Fonte: CNI, 2017; Adaptado de Escap (2015).

As principais tecnologias do tratamento de esgoto são apresentadas resumidamente na Figura 2.1:

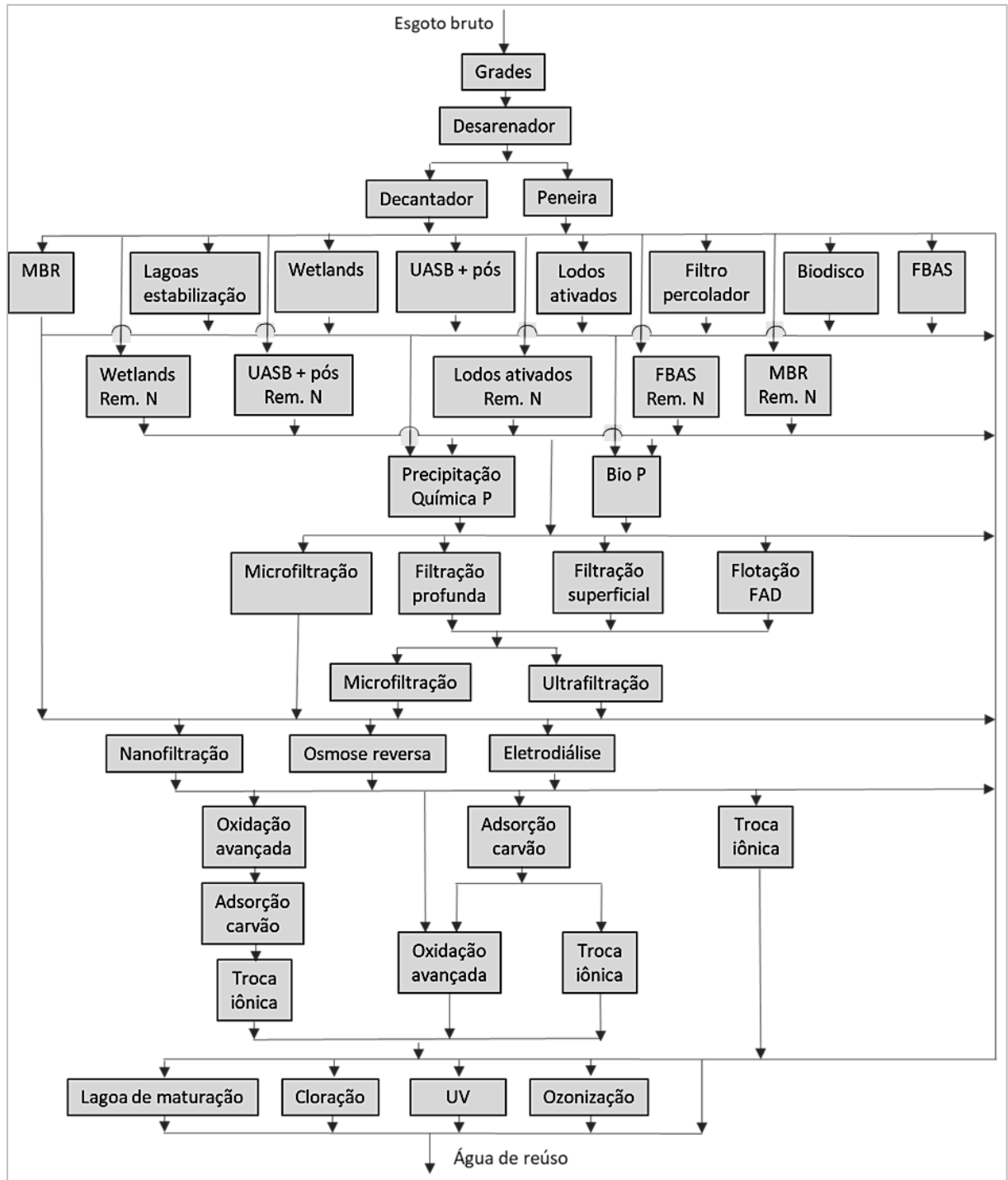


Figura 2.1: Principais tecnologias do tratamento de esgoto.

Fonte: Gonçalves (2022).

O atendimento à normas restritivas de qualidade dos efluentes tratados é um desafio complexo para os sistemas simplificados de tratamento de esgoto. Devido às limitações de eficiência dos processos baseados na natureza, objetivos de tratamento que exijam a remoção avançada de nutrientes (N e P) e a desinfecção impõem a implantação de sistemas híbridos, dotados de processos de pós-tratamento (Ahmed *et al.*, 2022). Esta dificuldade é maior nos sistemas de pequeno porte (comunidades, condomínios ou empreendimentos), em que as características quali-quantitativas do esgoto sanitário variam muito, quando comparado aos sistemas de maior

porte (Bunce *et al.*, 2018). Outro fator importante no desempenho destes sistemas de tratamento é a alta variabilidade do hidrograma de vazões, sendo influenciada pela utilização dos equipamentos sanitários nas pequenas aglomerações populacionais (bacia sanitária, chuveiro, lavatórios, pias de cozinha, tanques ou máquinas de lavar) (Deoreo *et al.*, 2016; Inman & Jeffrey, 2006).

2.4 WETLANDS CONSTRUÍDOS

De acordo com Kadlec & Wallace (2009), a tecnologia dos *wetlands* construídos foi originalmente desenvolvida em 1950, por Käthe Seidel, no Instituto Max Planck (Alemanha). Estas primeiras experiências tinham como foco a remoção de fenol e da matéria orgânica das águas residuárias de laticínio. Salati Jr. 1999 relata que os primeiros testes com esta tecnologia demoraram três décadas para serem realizadas no Brasil. Outros empreendimentos se sucederam no país, em especial a partir da década de 1990, de acordo com os relatos de Conte *et al.*, (1992) e Amorim *et al.*, (1997). Estes últimos autores descrevem o desempenho de um *wetlands* construídos com área superficial de 450 m², aplicado ao pós-tratamento do efluente de um tanque séptico, implantado em 1994 na cidade de Agronômica/SC. Muito provavelmente este foi o primeiro empreendimento utilizando a tecnologia dos *wetlands* construídos no Brasil. Segundo Ávila *et al.*, (2017), os *wetlands* construídos são uma ecotecnologia aplicada ao tratamento descentralizado de águas residuárias, que reproduz condições ambientais controladas do funcionamento dos sistemas alagados naturais. São sistemas que despertam grande interesse em projetos de urbanização, engenharia e arquitetura paisagística, porque oferecem uma ampla gama de serviços ecossistêmicos. Sua aceitação crescente no tratamento de esgoto em todo o mundo decorre da sua simplicidade estrutural, operacional e de manutenção, o que resulta em baixos custos de implantação, operação e manutenção (Kadlec & Wallace, 2009).

Segundo Sousa, 2005, *wetlands* construídos constituem uma família de processos biológicos artificialmente projetados, que utilizam plantas aquáticas (macrófitas) plantadas em substratos granulares (areia, solo ou cascalho), sobre o qual se desenvolve um biofilme com populações variadas de microrganismos. De acordo com Von Sperling & Sezerino (2018), os principais processos que resultam na remoção dos poluentes nos *wetlands* construídos são:

- Físicos: filtração, sedimentação, adsorção por força de atração interparticular (força de van der Waals) e a volatilização da amônia;
- Químicos: precipitação ou co-precipitação de compostos insolúveis, adsorção no substrato, decomposição por processos de radiação UV, onde ocorre a eliminação dos vírus, bactérias e a oxidação e redução dos metais;
- Biológicos: o metabolismo bacteriano que é o responsável pela remoção dos sólidos coloidais e substâncias orgânicas solúveis por bactérias livres ou aderidas as plantas e ao meio suporte, nitrificação e desnitrificação;
- Metabolismo vegetal de substâncias orgânicas pelas plantas e excreção radicular de toxinas e compostos orgânicos (Alarcón-Herrera *et al.*, 2018).

De acordo com Von Sperling & Sezerino (2018), as três principais variantes dos *wetlands* construídos aplicadas ao tratamento de esgoto sanitário no mundo são:

- *Wetland* construído de escoamento horizontal subsuperficial (recebe esgoto pré-tratado);
- *Wetland* construído de escoamento vertical (recebe esgoto pré-tratado);
- *Wetland* construído de escoamento vertical (Sistema Francês) (recebe esgoto bruto).

A Tabela 2.2 apresenta resumidamente as suas principais características.

Tabela 2.2: Principais modelos de *wetlands*.

Modelo	Características
Fluxo horizontal (FH)	• O esgoto percola horizontalmente por meio de um filtro de areia ou cascalho, onde o nível da água é mantido abaixo da superfície; • Para evitar o entupimento, é necessário um tratamento primário eficaz para remover as partículas; • São utilizadas plantas emergentes (macrófitas). • São usados para tratamento secundário ou terciário.
Fluxo vertical (FV)	• O esgoto é lançado na superfície do leito e percola verticalmente até o fundo, onde ocorre a saída do fluido; • São utilizadas plantas emergentes (macrófitas); • O ar entra nos poros e areja o leito para que ocorram principalmente processos de degradação aeróbica; • Para evitar o entupimento, é necessário um tratamento primário eficaz para remover as partículas.
Fluxo vertical francês (FVF)	• São necessários dois módulos operando em série e em paralelo; • Ocorre o tratamento integrado de lodo e de esgoto em uma única etapa; • Não necessita de unidade de tratamento primário.

Fonte: Adaptado de Dotro *et al.*, (2017).

Conforme apresentados nas Figuras 2.2, 2.3 e 2.4, o esgoto afluente entra em contado direto com as raízes. Com isso as macrófitas permitem o movimento eficiente de oxigênio até o sistema radicular enquanto que grande quantidade de bactérias aeróbias hospedeiras se aglomeram no entorno das raízes. Esta biomassa (macrófitas e biofilme) se alimenta dos nutrientes do esgoto e reduz a carga de poluição afluente. Já nas regiões distantes das raízes ocorre a anaerobiose, que é a responsável pela remoção complementar de matéria orgânica e pela desnitrificação (Trein *et al.*, 2020).

Na camada superior pode-se utilizar brita, cascalho, escória siderúrgica ou outros materiais que possuam resistência física e que não venha a apresentar desagregação devido às atividades químicas e biológicas ocorridas. Já na camada filtrante utiliza-se areia grossa (1,2 a 4,8 mm) (Von Sperling & Sezerino, 2018).

Para minimizar o baixo custo de montagem, é possível a utilização de materiais naturais (rochas, minerais, solos e sedimentos marinhos), coprodutos industriais (siderurgia, mineração e indústrias geradoras de energia) e também produtos manufaturados (Zhang *et al.*, 2018), além de outros materiais a base de argila (Chang *et al.*, 2019). Materiais compostos por cálcio,

alumínio, ferro e magnésio tendem a ter maiores índices de adsorção e possuem menores custos (Wang *et al.*, 2019).

As raízes das macrófitas são responsáveis pelo crescimento microbiano e pela formação do biofilme (lodo) no interior do *wetland*. As plantas facilitam o fluxo hídrico difuso no interior do leito e proporcionam o transporte do oxigênio e carbono no leito (Alarcón-Herrera *et al.*, 2018). Em termos de tratamento, a principal característica dos *wetlands* é a capacidade de remoção de diferentes poluentes (Tabela 2.3)

Tabela 2.3: Constituintes e mecanismos de remoção ocorridos nos *wetlands*.

Constituintes	Mecanismos de remoção
Fósforo	Adsorção, utilização pela planta e troca de cátions
Nitrogênio	Utilização pela planta e volatilização da amônia
Sólidos suspensos	Sedimentação e filtração
Metais	Complexão, precipitação, oxidação redução (bioquímica), sedimentação e filtração
Patógenos	Predação, irradiação UV e excreção de antibiótico proveniente das raízes das macrófitas
Material orgânico solúvel	Degradação aeróbia e anaeróbia, amonificação, nitrificação e desnitrificação (biológico)

Fonte: Adaptado de Cooper *et al.*, (1997).

Figura 2.2 apresenta o funcionamento de um *wetland* construído de fluxo horizontal. A Figura 2.3 e 2.4 apresentam alguns modelos de fluxo vertical.

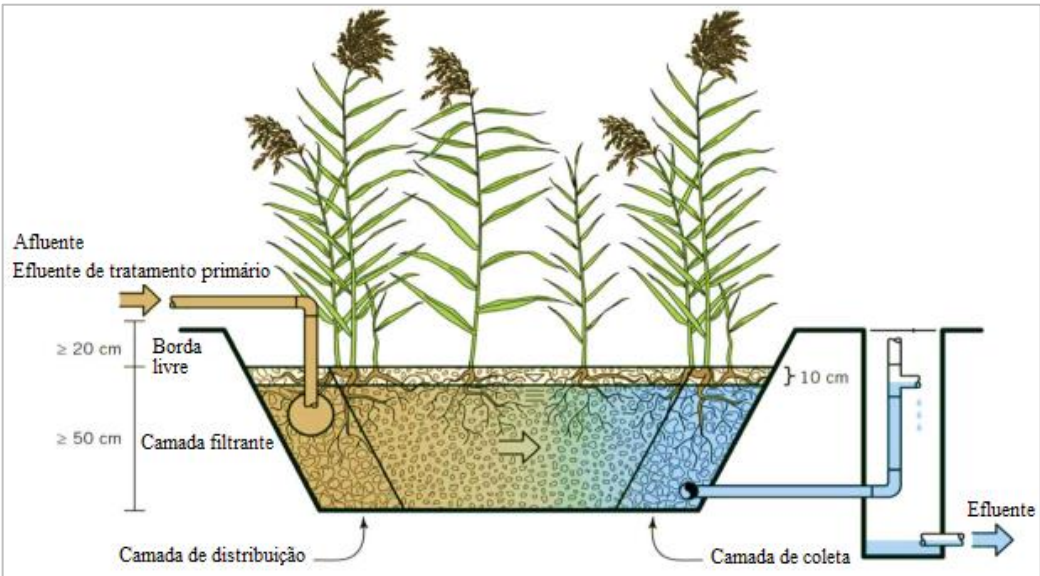


Figura 2.2: Representação do modelo de *wetland* de fluxo horizontal.
Fonte: Adaptado de Dotro *et al.*, (2017).

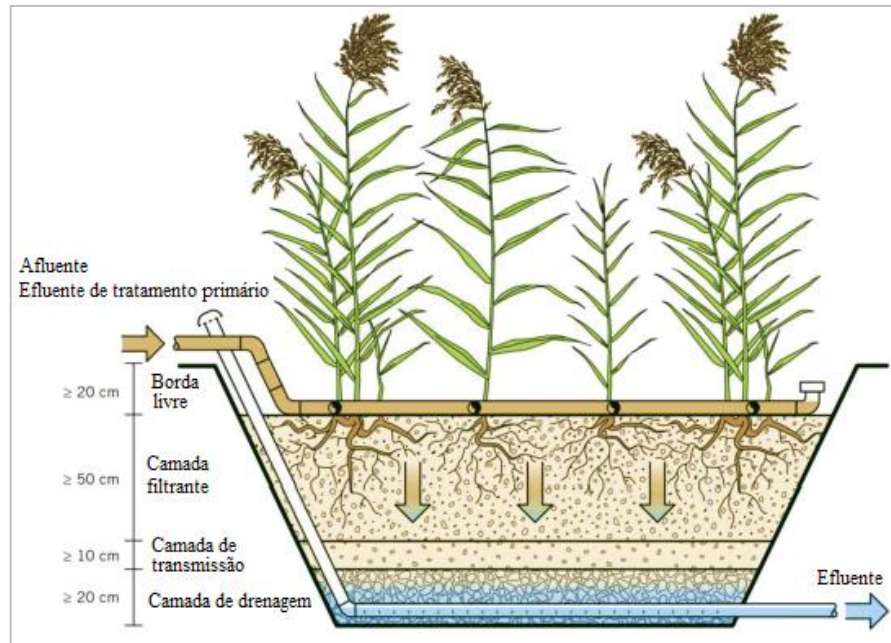


Figura 2.3: Representação do modelo de *wetland* de fluxo vertical.
Fonte: Adaptado de Dotro *et al.*, (2017).

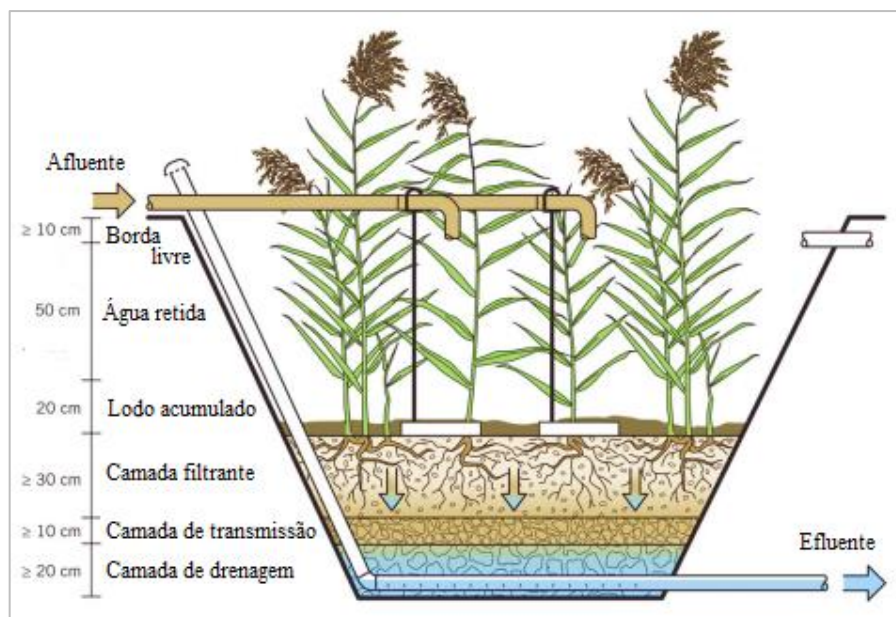


Figura 2.4: Representação do modelo de *wetland* francês de fluxo vertical.
Fonte: Adaptado de Dotro *et al.*, (2017).

Normalmente, os *wetlands* construídos de escoamento horizontal e vertical são configurados para tratar efluentes previamente tratados a nível primário ou secundário, como, por exemplo, em tanques sépticos (primário) ou em reatores anaeróbios, compartimentados ou em reatores UASB (secundários anaeróbios) (Fadanelli *et al.*, 2018). Apenas o sistema francês de *wetlands* construídos é capaz de tratar diretamente o esgoto bruto submetido previamente a uma etapa de gradeamento (Dotro *et al.*, 2017).

Qualquer uma das configurações de *wetlands* construídos acima descritas tem como objetivo principal de tratamento a remoção de sólidos suspensos e de matéria orgânica (DBO e DQO)

do esgoto. Os *wetlands* construídos podem ser dimensionados para atingir uma eficiente remoção de nitrogênio amoniacal, porém a remoção de nitrogênio total, fósforo total e coliformes termotolerantes, de via de regra é limitada nestes processos. Isso não significa que sistemas híbridos não consigam atingir padrões de qualidade restritivos, o que pode ser realizado combinando-se diferentes tipos de *wetlands* construídos ou associando-os em série a processos de pós-tratamento através de filtros reativos (Dornelas, Machado, Von Sperling, 2009; Silva, 2007).

2.4.1 Modelo de *wetlands* francês

O primeiro *wetland* construído vertical, denominado sistema francês, teve início em áreas de clima tanto quente e frio, predominantemente devido à sua notável eficácia na decomposição da matéria orgânica de origem carbonácea no tratamento de esgoto bruto. Na França, dados de monitoramento do primeiro estágio indicaram eficiências na ordem de 79% e 86% para demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST), respectivamente (Molle *et al.*, 2010).

Este processo de tratamento é modular, normalmente sendo composto por três módulos que funcionam com alimentação alternada. Os ciclos de alimentação em cada módulo dura entre 3,5 a 4 dias, seguidos de um período de repouso de 7 dias. Os períodos de repouso visam manter as condições aeróbicas no *wetland*, o que permite a mineralização da matéria orgânica proveniente da retenção dos sólidos suspensos (SST) presentes no esgoto bruto afluente. Os SST que se acumulam na superfície do sistema formam, ao longo do tempo de operação, uma camada de lodo que cresce a uma taxa linear de aproximadamente 2,5 cm por ano. Em relação ao nitrogênio, o sistema apresenta algumas limitações, com níveis de nitrificação em torno de 50% para cargas que variam entre 25 e 30 g de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) por metro quadrado (Torrens, *et al.*, 2020).

2.4.2 Principais condições operacionais dos *wetlands* construídos e seus desempenhos no tratamento do esgoto sanitário

- *Wetland* construído de escoamento horizontal subsuperficial

Nesse modelo poderão ser usadas brita, cascalho, escória siderúrgica ou outros materiais que possuam resistência física e que não sofram desagregação devido às atividades químicas e biológicas que ocorrem no leito. A granulometria destes materiais é referenciada em termos da britagem: brita 0 (4,8 a 9,5 mm); brita 1 (9,5 a 19 mm); ou brita 2 (19 a 25 mm). Granulometrias menores propiciam melhor capacidade de filtração, mas conduzem a entupimentos (colmatação) mais rápidos. As granulometrias menores devem estar associadas as maiores alturas do meio suporte e a menores taxas de aplicação hidráulica. Não se deve misturar materiais com granulometrias diferentes no leito, pois os grãos menores podem ocupar os espaços vazios dos grãos maiores e possibilitar a colmatação mais rápida.

As plantas potencialmente utilizáveis são: *Typha* (taboa); *Cyperus papyrus* (papiro); *Zizania bonariensis* (junco); *Juncus* spp (junco); *Eleocharis* spp; *Alternanthera* spp; *Brachiaria* spp; *Cynodon* spp (capim Tifton 85); *Pennisetum purpureum* (capim-elefante); *Chrysopogon zizanioides* (capim Vetiver); *Canna generalis* (biri). Outras plantas podem ser potencialmente utilizáveis, desde que se adaptem bem às condições operacionais impostas. Pode-se valorizar a utilização de plantas com funções ornamentais ou que possibilitem alguma utilização do material após corte.

Em *wetlands* horizontais que recebem efluente de tratamento primário a eficiência da DBO é entre 25 e 35 %, DQO de 20 a 30 %, nitrogênio < 50% e fósforo total < 20%. Em condições climáticas bem favoráveis, com o emprego de baixas taxas de aplicação superficial, com o cultivo de macrófitas eficientes na extração de nitrogênio e um manejo da vegetação que conduza a cortes mais frequentes, na fase de crescimento, podem-se alcançar eficiências de remoção mais elevadas (Von Sperling & Sezerino, 2018).

- *Wetland* construído de escoamento vertical

No leito, a camada superior do meio suporte pode ser de brita, cascalho, escória siderúrgica ou outros materiais que possuam resistência física e que não sofram desagregação devido às atividades químicas e biológicas que ocorrem no leito. A granulometria destes materiais é referenciada em termos da britagem: brita 0 (4,8 a 9,5 mm) ou brita 1 (9,5 a 19 mm), já no leito na camada de filtração pode-se utilizar areia grossa (1,2 a 4,8 mm).

As plantas potencialmente utilizáveis são: *Cynodon* spp (capim Tifton 85); *Typha* (taboa), caso o período sem alimentação não seja longo; *Cyperus* *Papyrus* (papiro); *Zizania* *bonariensis*. *Chrysopogon* *zizanioides* (capimvetiver). *Eleocharis* spp. *Zantedeschia* *aethiopica* (conhecido por copo de leite) *Canna* L. (conhecida por cana índica) da Família da *Cannaceae*. *Heliconia* spp. As plantas devem ter um manejo adequado, de forma a maximizar sua contribuição positiva. Usualmente são plantadas com cerca de 4 propágulos por m² (variável com a espécie) mas, com o passar do tempo, a densidade das plantas aumenta consideravelmente. Deve-se controlar o crescimento das espécies invasoras. Cortes mais frequentes, realizados durante a fase de crescimento das plantas, potencializam uma maior capacidade de extração dos nutrientes e outros compostos. A remoção das plantas, após o corte, evita a liberação dos compostos absorvidos. Em sistemas de grande porte, a biomassa oriunda da poda das macrófitas pode ser encaminhada para compostagem.

Em *wetland* construído de escoamento vertical que recebem efluentes de tratamento primário a eficiência de DBO é de 25 e 35 %, DQO de 20 a 30 %, fósforo total < 20% e nitrogênio total < 40%. Já é de conhecimento que para a obtenção da eficiência mais elevada de remoção de nitrogênio total é indicado o uso de um fundo com meio saturado, onde serão proporcionadas as condições anóxicas e a desnitrificação (Von Sperling & Sezerino, 2018).

- *Wetland* construído de escoamento vertical (sistema francês)

Nesse modelo a granulometria do leito na camada superior poderá ser a brita 0 (4,8 a 9,5 mm). Poderão ser usados brita, cascalho, escória siderúrgica ou outros materiais que possuam resistência física e que não sofram desagregação devido às atividades químicas e biológicas que ocorrem no leito. Indica-se a brita 2 (19 a 25 mm) para a camada intermediária e para a camada inferior de drenagem a brita 3 (25 a 50 mm). É importante que os grãos da camada superior não penetrem na camada inferior.

A planta potencialmente utilizável é o Capim Tifton 85. Esta recomendação se aplica para o 1º e o 2º estágio. As plantas cumprem um importante papel pela função de movimento do caule, proporcionando a existência de espaços livres na camada de sedimento acumulado no topo, por onde o líquido afluente pode penetrar e dirigir-se ao leito. As plantas devem ser também resistentes aos períodos de descanso da unidade, em que não há alimentação. As plantas devem ter um manejo adequado, de forma a maximizar sua contribuição positiva. Usualmente são plantadas com cerca de 4 propágulos por m², mas com o passar do tempo, a densidade das

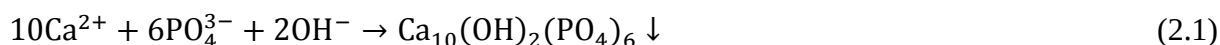
plantas aumenta consideravelmente. Deve-se controlar o crescimento das espécies invasoras. Cortes mais frequentes, realizados durante a fase de crescimento da planta, potencializam uma maior capacidade de extração dos nutrientes e de outros compostos. A remoção das plantas, após o corte, evita a liberação dos compostos absorvidos.

Um tratamento preliminar para esse modelo de *wetland* é o gradeamento. Em *Wetland* construído de escoamento vertical a eficiência da DBO do 1º estágio é > 80%, DQO > 75%, nitrogênio amoniacal > 50%, nitrogênio total < 40% e fósforo total < 20%. Essas eficiências retratam as faixas esperadas, caso o projeto, a construção e a operação sejam adequadas. Naturalmente, poderão ocorrer valores inferiores ou superiores (Von Sperling & Sezerino, 2018).

2.4.3 Remoção de P do esgoto sanitário em filtros reativos de escória de aciaria

Ainda que a assimilação biológica atue na remoção de fósforo, nos processos biológicos de tratamento baseados na natureza, a remoção de fósforo ocorre principalmente pelos mecanismos de adsorção e precipitação química. O fósforo no esgoto se encontra em sua maior parte na forma de ortofosfatos, que são eficientemente adsorvidos quimicamente por materiais compostos por cálcio (em condições de pH alcalino), ferro e alumínio (em condições de pH ácido) (Tchbanoglous *et al.*, 2006).

Com o uso das escórias de aço como material adsorvente, várias pesquisas indicam que a hidroxiapatita (HAP; $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$) é o mineral majoritariamente produzido no processo de cristalização. Segundo Nancollas (1968), este processo de cristalização ocorre pela ação das sementes (núcleos), conforme a Equação 2.1:



A equação evidencia que o ortofosfato pode ser removido quando existem concentrações ideais Ca^{2+} e OH^- na solução aquosa. Portanto, o processo de cristalização de fósforo é potencialmente favorável para a recuperação desse elemento a partir da fase sólida precipitada (Zoltek Júnior, 1974). A Figura 2.5 ilustra as etapas da precipitação da hidroxiapatita em um filtro reativo com escória de aciaria:

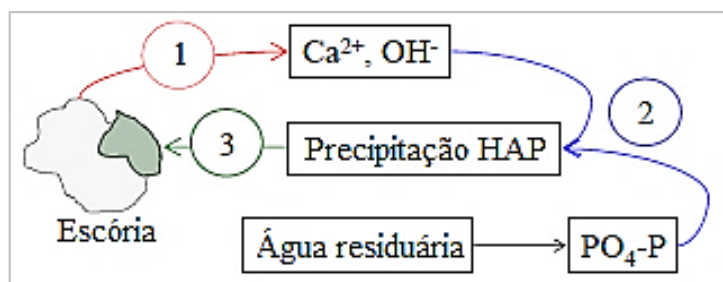


Figura 2.5: Mecanismo da precipitação da hidroxiapatita envolvendo águas residuárias e escória de aço. Fonte: Adaptado de Barca, C. *et al.*, (2014).

- Etapa 1: ocorre a dissolução do CaO da escória, promovendo um aumento das concentrações de Ca^{2+} e OH^- nas soluções;
- Etapa 2: ocorre a precipitação da hidroxiapatita (HAP), diminuindo as concentrações de Ca^{2+} , $\text{PO}_4\text{-P}$ e OH^- nas soluções;
- Etapa 3: ocorre o processo de adsorção da hidroxiapatita (HAP) na superfície da escória.

Uma vez cumprida a etapa 3 acima, os cristais de HAP ficam depositados na superfície dos grãos de escória (Cichy *et al.*, 2019). A cristalização depende dos fatores como composição química, morfologia e a distribuição das partículas, bem como dos fatores ambientais como pH, temperatura, concentrações de íons, condição do fluxo, tempo de sedimentação e da relação de Ca/P (Chang *et al.*, 2020).

Nesse sentido, a eficiência hidrodinâmica dos filtros de escória de aço em condições de funcionamento reais foi investigada por (Barca *et al.*, 2018). Durante um ano de operação dois filtros de escória estiveram em funcionamento. Através dos ensaios com traçadores e das análises estatísticas foram determinadas as curvas experimentais do tempo de passagem, a variação da distribuição e a eficiência hidráulica dos filtros. O filtro de escória BOF/LD (*Basic Oxygen Furnace*) apresentou maior eficiência hidráulica e menor dispersão, quando comparado com o filtro de escória EAF (*Electric Arc Furnace*). Foi observado a predominância de fluxo tendendo a pistão, sob influência do formato redondo dos grãos da escória e da maior granulometria. Com o passar do tempo de operação, o comportamento hidrodinâmico no interior dos filtros modificou-se devido ao acúmulo dos precipitados, carbonatação da escória e da segregação das partículas no sistema.

Barca *et al.*, (2014) utilizaram filtros preenchidos com escória EAF, BOF e areia com granulometria variando entre 5 e 50 mm (Figura 2.6). Os processos foram alimentados continuamente com uma solução sintética de fósforo com aproximadamente 10 mgP/L (água potável + KH_2PO_4). É importante ressaltar que a solução sintética em questão não continha conteúdo orgânico e tampouco sólidos suspensos. A vazão de alimentação dos filtros pequenos foi de 1,2 L/h e a dos filtros grandes de 0,6 L/h, o que resultou em com um tempo de detenção hidráulico de 24h em todos os filtros reativos. Os autores relataram que, após 52 semanas de operação dos filtros, a adsorção de fósforo variou entre 0,81 e 1,05 g P/kg de escória. As análises mineralógicas indicaram a presença de formas estáveis de cristais de hidroxiapatita no material precipitado.

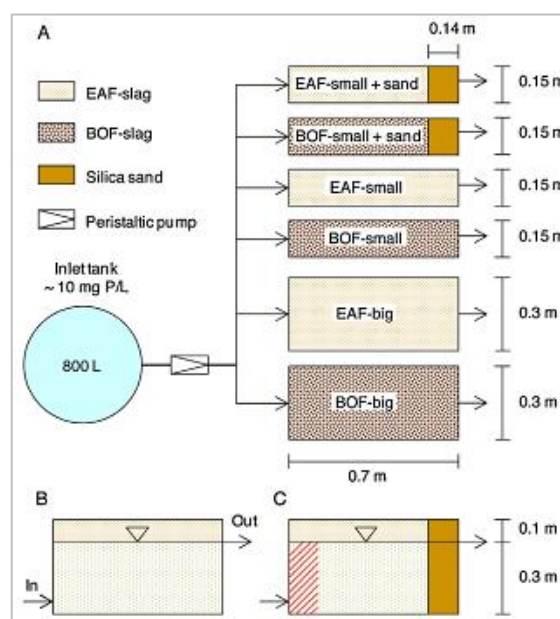


Figura 2.6 - Desenho esquemático da configuração dos filtros utilizados. (A) vista superior dos filtros; (B) vista em seção transversal dos filtros preenchidos apenas com escória; (C) vista em seção transversal dos filtros EAF-

pequeno + areia e BOF – pequeno + areia: a área tracejada mostra a escória usada para investigações químicas e mineralógicas.

Fonte: Adaptado de BARCA *et al.*, (2014).

Embora que neste experimento não tenha sido atingido o nível de saturação das escórias, os autores observaram uma acumulação linear de fósforo com relação ao tempo de operação dos filtros. A Figura 2.7 apresenta as imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) das superfícies da escória em diversos períodos da operação do sistema. É possível identificar os pontos onde ocorreram a cristalização e a diferença morfológica da superfície de antes e após o experimento. Os resultados desse estudo indicaram que a remoção do fósforo em um filtro reativo de escória é intensificada com o aumento do teor de CaO na escória e com a diminuição da sua granulometria. Para reduzir a probabilidade de obstrução do meio granular, os autores recomendam a utilização de escórias com granulometrias acima de 5 mm (Barca *et al.*, 2014).

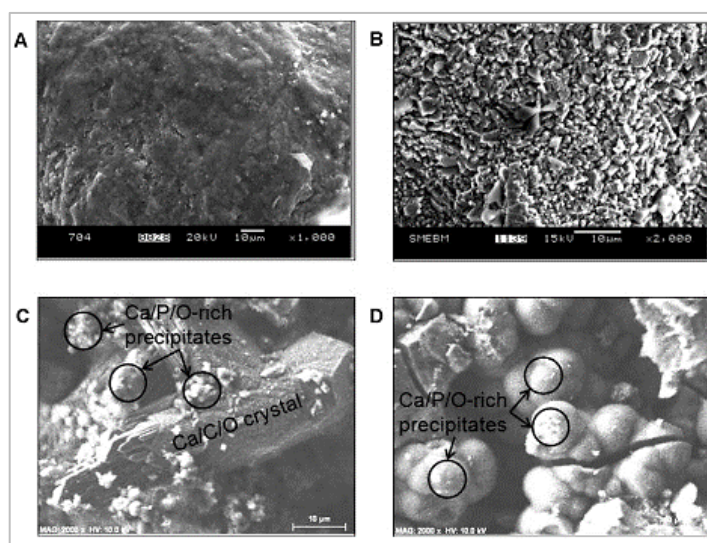


Figura 2.7 - Observações SEM e análises EDX: (A) superfície da escória BOF antes dos experimentos; (B) superfície da escória EAF antes dos experimentos; (C) superfície da escória BOF após 52 semanas de operação do filtro; (D) superfície da escória EAF após 52 semanas de operação do filtro.

Fonte: BARCA *et al.* (2014).

A colmatagem do meio granular dos filtros reativos é uma preocupação operacional importante, decorrente do acúmulo dos sólidos em suspensão, da formação dos precipitados e do crescimento do biofilme no meio granular. Nesse sentido, Claveau-Mallet & Comeau (2020) estudaram por 600 dias dois filtros reativos preenchidos com escória EAF, com granulometria entre 5 e 10 mm. A coluna 1 foi alimentada por uma água residuária sintética com sais inorgânicos e a coluna 2 foi alimentada por uma água residuária sintética com matéria orgânica solúvel biodegradável, mas sem adição de nutrientes. Segundo os autores, o afluente da coluna 1 reproduziu um efluente de esgoto sanitário tratado a nível terciário, enquanto o afluente da coluna 2 foi utilizado para o estudo da formação de biofilme e do processo de colmatagem do meio granular (Figura 2.8). Os resultados mostraram que o impacto da combinação da obstrução química com o biofilme na perda de porosidade é maior do que o impacto desses dois fatores separados. Mesmo que o ambiente alcalino de um filtro granular seja, a priori, desfavorável ao crescimento bacteriano, a formação de um biofilme a longo prazo é possível.

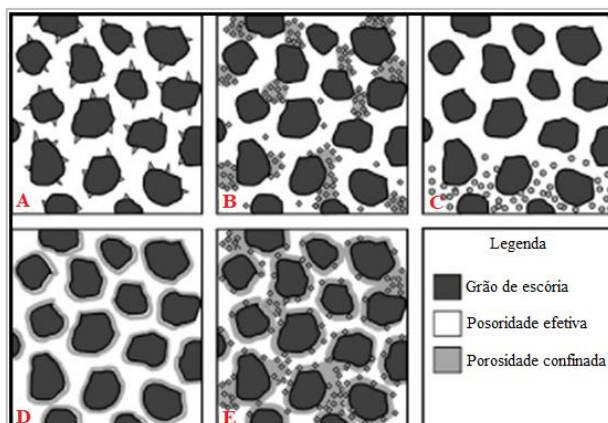


Figura 2.8 - Tipos de obstruções em filtros de escória de aço e seu efeito na porosidade efetiva. (A): Precipitação química com estrutura organizada. (B): Precipitação química com estrutura desorganizada, levando à formação de zonas confinadas. (C): Acúmulo de sólidos suspensos não degradáveis (inorgânicos ou orgânicos) do afluente (entrada na parte inferior da figura). (D): Formação de um biofilme na superfície do grão de escória. (E): Efeito combinado hipotético de biofilme e estrutura cristalina desorganizada, levando a um aumento da formação de zonas confinadas.

Fonte: Claveau-Mallet & Comeau, (2020).

HUSSAIN *et al.*, (2015) estudaram um sistema de tratamento de esgoto sanitário em escala piloto, formado pela associação de um equalizador, dois *wetlands* construídos horizontais, um filtro de escória BOF e um compartimento para a neutralização do pH por aspersão de CO_2 . Foram avaliadas as remoções de P-PO_4^{3-} , $\text{NH}_3\text{-N}$, Demanda Bioquímica de Oxigênio Carbonáceo (DBOC), demanda química de oxigênio (DQO), *Escherichia coli* e coliformes totais. As concentrações médias de P-PO_4^{3-} , $\text{NH}_3\text{-N}$, DBO, DQO, *E. coli* e coliformes totais no afluente foram 7, 25, 27, 60 mg/L, 10^4 e 10^5 UFC.100 mL⁻¹, respectivamente. Foram realizadas as análises EDX e de FTIR, comprovando que o P estava presente na parte externa dos grãos de escória. Os resultados de FTIR indicaram que os minerais de carbonato de cálcio e fosfato estavam presentes no material precipitado e a análise de XANES identificou a presença de calcita, hidroxiapatita e fosfato a-tricálcico. Os autores relataram ainda que o pH elevado ($11,66 \pm 0,70$) no compartimento da escória BOF resultou na inativação de *E. coli* e coliformes totais. O pH do efluente foi subsequentemente e neutralizado por aspersão de $\text{CO}_2(\text{g})$ antes de ser introduzido na célula anaeróbica final. Eficiências superiores a 99% foram observadas com relação a todos os parâmetros de qualidade analisados (Hussain *et al.*, 2015).

A Figura 2.9 apresenta o diagrama esquemático do sistema testado por Hussain *et al.*, 2015:

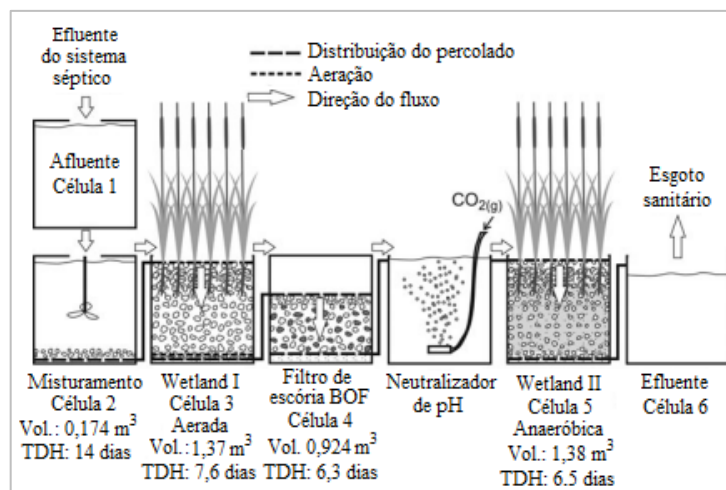


Figura 2.9: Diagrama esquemático da combinação das células utilizadas do sistema com a aplicação do fluxo vertical subsuperficial.

Fonte: Adaptado de Hussain *et al.* (2015).

Vu *et al.*, (2021) estudaram a remoção de fósforo de águas residuárias usando escória de aciaria através de um experimento de adsorção química em batelada, realizado em escala de bancada. As isotermas e a cinética de adsorção do fósforo foram determinadas, visando identificar os principais mecanismos de remoção. Foi verificado que, além do tamanho da granulometria da escória, a carga mássica de ortofosfato por massa de escória (gP/g de escória) é importante para o desempenho do processo. Constataram que a remoção de fósforo depende exclusivamente do pH e da concentração de Ca^{2+} da solução aquosa.

Liu *et al.*, (2019) estudaram a influência da concentração de fósforo no afluente e o tempo de contato da fase líquida com a escória de aciaria (BOF/LD) em escala piloto. A escória foi previamente triturada e peneirada a 200 *mesh* e, posteriormente, o pó foi seco à 105°C. Em seguida, o pó de escória foi misturado com argila. Na sequência, todo o material foi granulado em partículas entre 3 e 5 mm e adicionou-se água potável. Depois, o material foi seco à temperatura ambiente por um período de 48h e sinterizado à 1.000°C por um período de 30 minutos em um forno mufla. A alimentação dos pilotos foi realizada com água residuária sintética e o fluxo hidráulico foi medido através da permeabilidade no meio granular. Foram construídos 3 filtros com diferentes tempos de detenção hidráulico (1,5h; 4h e 6h), e durante todo o período de operação o pH foi monitorado (Figura 2.10). Os testes indicaram que o tempo de detenção hidráulico ideal para a remoção de fósforo foi de 4 horas. As análises de DRX, MEV e EDS indicaram que o material precipitado era predominantemente composto por fosfato tricálcico cristalino e apatita carbonatada.

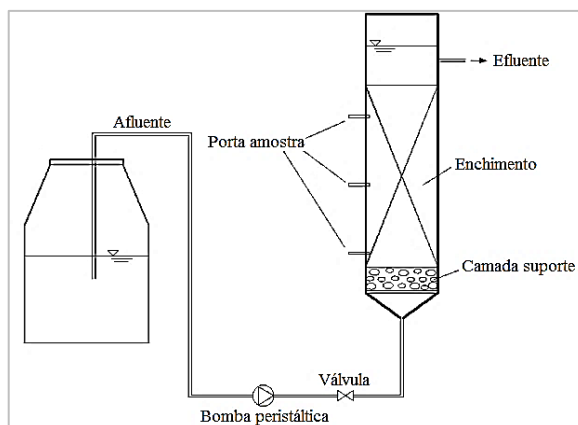


Figura 2.10 - Experimento utilizando um material composto de escória como enchimento.
Fonte: Liu *et al.*, (2019).

A pesquisa de Zuo *et al.* (2018) comparou o desempenho de cinco filtros preenchidos com escória e alimentados continuamente com águas residuárias coletadas de efluentes de fossas sépticas domésticas. Foram utilizadas as seguintes tipologias de escória: *blast furnace slag* (BFS), *argon oxygen decarburisation slag* (AOD) e *electric arc furnace slag* (EAF). As escórias utilizadas no experimento tinham granulometria variando entre 1 e 2,36 mm e, antes de serem utilizadas, passaram por tratamento térmico de aquecimento à 1.000°C durante o período de 15 minutos, para remover os efeitos do envelhecimento. Os parâmetros da qualidade da água analisados foram pH, fósforo, carbono orgânico dissolvido, carbono inorgânico e as concentrações de Ca, Cr, Zn e Pb. Após a realização do experimento as escórias foram removidas das colunas, misturadas para homogeneização de amostra e secas ao ar por 48 horas no exaustor. Em seguida, foram moídas até chegar em um pó fino e levadas para a análise de XANES (*X-ray absorption near-edge structure*). Estes autores observaram que a apatita foi o cristal predominante em todas as amostras. Foi verificado também que a cristalinidade do precipitado de Ca-P foi minimizada com a existência de ligantes orgânicos. Eles evidenciaram a possibilidade da formação de cristais contendo fósforo com características menos cristalinas, devido ao menor tempo de detenção hidráulico aplicado ao processo. Seus resultados indicam a necessidade de um tempo mínimo para ocorrer a elevação do pH das águas residuárias e favorecer assim uma adsorção ideal. Por fim os autores destacaram que a vida útil das escórias tem uma relação direta com a estabilidade do fosfato de cálcio amorfo, que pode ser afetada pela acidificação sucessiva das escórias.

2.5 NEUTRALIZAÇÃO DO PH

O pH elevado no efluente dos filtros reativos de escória é fruto do deslocamento de equilíbrio de neutralização, que envolvem a combinação de íons H^+ (provenientes de ácidos) com íons OH^- (provenientes de substâncias alcalinas) (Jarnerud *et al.*, 2021). Durante o escoamento da fase líquido nos interstícios da escória granulada ocorre o seguinte:

- Ácidos presentes no esgoto, como ácidos orgânicos, são ionizados, liberando íons H^+ na solução;

- A escória de alto-forno fornece íons OH^- provenientes dos óxidos metálicos que a compõem, como CaO e MgO ;
- A reação entre os íons H^+ e os íons OH^- resulta na formação de água ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) e na redução da concentração de íons H^+ na solução;
- Como resultado da redução da concentração de íons H^+ na solução, o pH da água aumenta, indicando uma mudança do estado ácido para alcalino.

Esse aumento do pH é um efeito desejado em muitas situações que exigem o tratamento de esgoto, pois ajuda a reduzir a acidez da água e a torná-la mais adequada para os processos de tratamento subsequentes (Exemplo: nitrificação). No entanto, valores muito elevados podem ser incompatíveis com o tratamento biológico ou com o lançamento em corpos d'água. Por exemplo, a Resolução CONAMA nº 430 estabelece como valor máximo para o lançamento irrestrito de águas residuárias tratadas o $\text{pH} = 9,0$.

Para reduzir o pH dos efluentes alcalinos, é necessário adicionar substâncias ou realizar processos que neutralizem a alcalinidade e aumentem a acidez da água. Existem várias opções técnicas disponíveis para tanto:

- Adição de ácido: A maneira mais direta de reduzir o pH de um efluente alcalino é adicionar um ácido forte, como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) ou ácido nítrico (HNO_3). O ácido reage com os íons hidroxila (OH^-) na água, aumentando a concentração dos íons de hidrogênio (H^+), diminuindo o pH (Al-Hussein, 2021);
- Dióxido de carbono (CO_2): O CO_2 pode ser introduzido na água para formar ácido carbônico (H_2CO_3), que, por sua vez, diminui o pH. Isso é frequentemente usado em tratamento de água potável e em algumas aplicações industriais (Tucker *et al.*, 2021);
- Neutralização química: Em alguns casos, é possível neutralizar a alcalinidade adicionando produtos químicos que reagem com os ânions alcalinos presentes no efluente. Por exemplo, a adição de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou sulfato ferroso (FeSO_4) pode precipitar os ânions alcalinos como hidróxidos metálicos, diminuindo o pH (Sahu & Chaudhari, 2013);
- Aeração: A aeração da água com o ar contendo dióxido de carbono (CO_2) pode causar a dissolução de CO_2 na água, o que diminui o pH devido à formação de ácido carbônico (Gomes *et al.*, 2017);
- Troca iônica: Processos de troca iônica podem ser usados para remover íons alcalinos da água, reduzindo assim a alcalinidade e o pH (Bordoloi *et al.*, 2013);
- Membranas de osmose inversa: A osmose inversa é uma técnica de separação que remove íons da água, incluindo íons alcalinos, para produzir água com menor pH (Qin *et al.*, 2003);
- Electrodíálise: A electrodíálise é um processo que usa membranas seletivas para separar íons de uma solução, podendo ser usada para reduzir a concentração de íons alcalinos na água (Petrov *et al.*, 2021).

A seleção do processo de neutralização depende das características específicas do efluente, das regulamentações ambientais locais e dos objetivos do tratamento. É importante considerar os produtos químicos, custos operacionais e impactos ambientais associados a cada método ao tomar uma decisão sobre qual a melhor abordagem para a redução do pH.

Conforme descrito acima, a redução do pH dos efluentes alcalinos pode ser realizada através da dissolução do CO_2 na água com as reações de CO_2 através de aeração. Nessa condição, a alcalinidade tende a diminuir devido a reação de íons carbonato com Ca^{2+} , formando os precipitados de CaCO_3 (Kong *et al.*, 2017). As Equações 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam como ocorre a redução do pH da água com a aplicação de CO_2 (Benzing, 2021):



O uso das colunas de transferência do gás para a injeção de CO_2 no meio líquido é uma das técnicas mais empregadas atualmente (Bove *et al.*, 2018; Hussain *et al.*, 2015; Hussain *et al.*, 2014). Nelas, as dimensões das bolhas gasosas e o tempo de contato entre a fase gasosa e a líquida é determinante da eficiência de transferência de massa gás - líquido. A velocidade de subida das bolhas depende fortemente das características reológicas do líquido. Caso este contenha contaminantes, a velocidade de ascensão das bolhas e a transferência de massa são prejudicadas (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005).

A taxa de transferência do gás na coluna é governada pelo coeficiente de transferência de massa da fase líquida, chamado de k_L . O valor do coeficiente K_L depende da taxa de insuflação do gás (Lee, 2020), e é governada pela combinação entre a transferência de massa do lado líquido e a área interfacial específica. Em se tratando de aeração, o aumento da vazão de ar no interior das colunas gera um acúmulo das bolhas na fase líquida, aumentando a área interfacial de transferência de massa (Mandal, 2010).

De maneira geral o K_L global aumenta com o aumento da taxa de aplicação do gás. Para que ocorra o aumento da área superficial específica das bolhas é necessário o aumento da taxa de entrada do gás para gerar o aumento da mistura da fase líquida, sendo assim é maximizado o aumento do coeficiente de transferência gás-líquido. Sabe-se que quanto menor o tamanho das bolhas, maiores são as áreas interfaciais específicas e maiores são os tempos de retenção no interior do sistema (Bertrand *et al.*, 2012).

Gomes *et al.*, (2017) investigaram a hidroquímica do tratamento de lixiviado alcalino de escória de aço. Nesse experimento foram testadas duas geometrias diferentes, com diferentes formatos de fluxo, conforme apresentado na Figura 2.11. A importância relativa dos processos físico-químicos e a precipitação de CaCO_3 foi investigada através dos experimentos em ambas as configurações, com e sem a colonização de biofilme. O objetivo foi entender como ocorre a neutralização do pH em cada modelo de sistema.

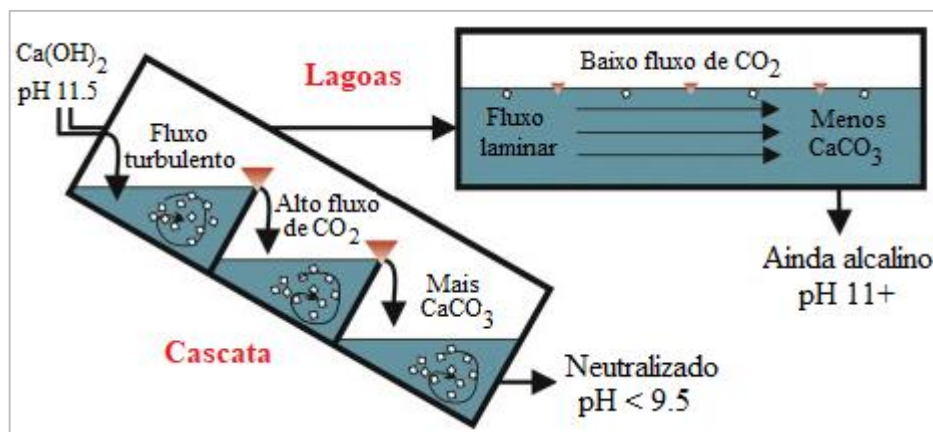


Figura 2.11: Configurações experimentais dos sistemas em formato de cascata e lagoas, ambos usados para a neutralização do pH.

Fonte: Adaptado de Gomes *et al.*, (2017).

Os autores perceberam que a gaseificação passiva do CO_2 atmosférico foi maximizada nos sistemas em cascata, tornando esse sistema mais eficiente na neutralização do pH. Isso ocorreu devido a maior área de contato da água com o ar, garantindo dessa forma que a maior parte da água fique sujeita à dissolução de CO_2 . No modelo de lagoa ocorreu um comportamento contrário ao de cascata, nele a inserção de CO_2 ocorreu na superfície da água por difusão, gerando assim um menor contato com o volume da água com o ar. No sistema de cascata a precipitação de CaCO_3 foi mais favorecida do que no sistema em formato de lagoa, tornando assim mais eficaz no processo de neutralização (Gomes *et al.*, 2017).

2.6 PRODUÇÃO DO AÇO

2.6.1 Indústria siderúrgica no Brasil

No Brasil as primeiras usinas de ferro/aço começaram a se desenvolver com a chegada da família real portuguesa, mas o maior desenvolvimento ocorreu no século XX. A região de Minas Gerais sempre foi o local de maior predominância de exploração e o Brasil possui hoje o maior parque industrial de aço da América do Sul, sendo o que mais produz aço da América Latina, ocupando o sexto lugar como exportador de aço no mundo (Instituto Aço Brasil, 2022).

Durante a 2ª Guerra Mundial foi construída a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) no ano de 1946, que foi a primeira siderúrgica de grande porte no Brasil. Na CSN o foco de produção foi o coque, que eram na época o cenário de produção das modernas usinas europeias e americanas. Na Era JK que ocorreu a expansão das usinas de menores portes em todo o país. No ano de 1962 inaugurou-se a USIMINAS (Usina Siderúrgica Intendente Câmara) e posteriormente em 1965 a COPISA (Cia Siderúrgica Paulista). Essa época foi expressiva para o crescimento das indústrias siderúrgicas no Brasil, onde em meados da década de 1960 o país já possuía 41 usinas que eram controladas por 36 empresas (Menezes, 2008).

Segundo o Instituto de Aço Brasil, o setor siderúrgico no ano de 2022 é representado por 15 empresas privadas, controladas por doze grupos empresariais e operando 31 usinas distribuídas por 10 estados brasileiros. A indústria do aço no Brasil foi responsável pela produção, em 2020, de 31,4 milhões de toneladas de aço bruto, levando o país a ocupar a 9ª posição no ranking da

produção mundial. Só em março de 2022, a produção de aço bruto no Brasil aumentou 10,1%, chegando a 2,9 milhões de toneladas (Instituto Aço Brasil, 2022).

Os tipos de aços produzidos para as diversas aplicações têm relação com as suas composições químicas. Suas classificações como aços são: carbono, ligados/especiais, construção mecânica e ferramenta. O aço é um produto de extrema importância na existência da sociedade e se faz muito presente nas atividades humanas, onde suas aplicabilidades estão presentes desde a fabricação dos meios de transporte, na construção civil, fabricação das embalagens e até nos utensílios domésticos (Silva & Mei, 2006).

A Figura 2.12 apresenta a distribuição regional atual do parque industrial siderúrgico no Brasil. As usinas siderúrgicas estão localizadas em 10 estados, onde a maior concentração está na Região Sudeste. Essa região foi responsável pela produção de 27 milhões de toneladas de aço em 2020, somando 86,0% de participação no mercado nacional. Minas Gerais continua sendo o estado que concentra a maior produção, com 31,2% do mercado nacional no ano de 2020 (Aço Brasil, 2020).

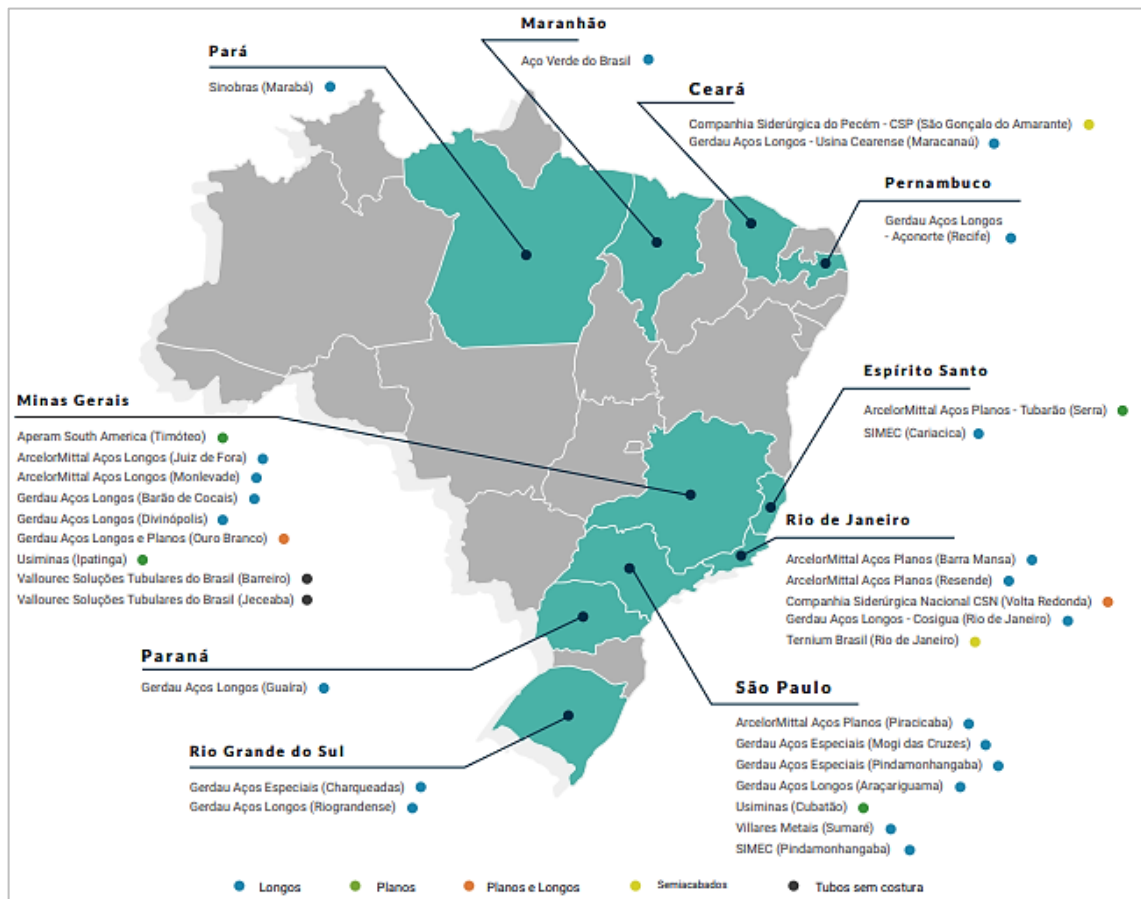


Figura 2.12: Distribuição regional da produção de aço no Brasil.
Fonte: Aço Brasil, 2020.

2.6.2 Processo de produção do aço

A matéria prima para a fabricação do aço é o minério de ferro, carvão e cal. A fabricação do ocorre em duas etapas, a primeira é a obtenção do ferro gusa, que é um material metálico composto por ferro e por altos teores de carbono (da ordem de 4,5 %) e altos teores de impurezas

(enxofre, fósforo e outros elementos). O ferro gusa é produzido a partir do minério de ferro aglomerado na forma de pelotas, obtido no processo de sinterização e pelletização, onde nessa etapa é adicionado os elementos fundentes (cal, sílica e substâncias semelhantes) e o chamado coque metalúrgico (basicamente o resultado da coqueificação do carvão mineral ou vegetal) (Infomet, 2022).

Já no alto forno, o minério de ferro na forma de pelotas é inserido e é transformado em ferro gusa líquido com teor de ferro na ordem de 95 %. Após o processo no alto forno o ferro gusa é submetido à conversão em aço na aciaria à oxigênio, que também recebe sucata como parte da matéria-prima, tendo o teor de ferro elevado pela eliminação de impurezas e grande parte do carbono. A maior parte do aço líquido é solidificada em equipamentos de lingotamento contínuo para a produção dos produtos semiacabados, lingotes e blocos.

As usinas fabricam aço a partir da redução do minério de ferro através do coque ou carvão vegetal como o elemento redutor. O refino é realizado em fornos a oxigênio (aciarias LD e fornos BOF). Na última etapa, na laminação, o aço, em estado sólido é reaquecido para permitir sua transformação física, é deformado mecanicamente e processado por equipamentos chamados laminadores. Nessa etapa o aço é transformado em uma grande variedade de produtos siderúrgicos utilizados pela indústria de transformação, como chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados e barras (Instituto Aço Brasil, 2022).

A Figura 2.13 apresenta as etapas do processo de produção do aço de maneira simplificada.

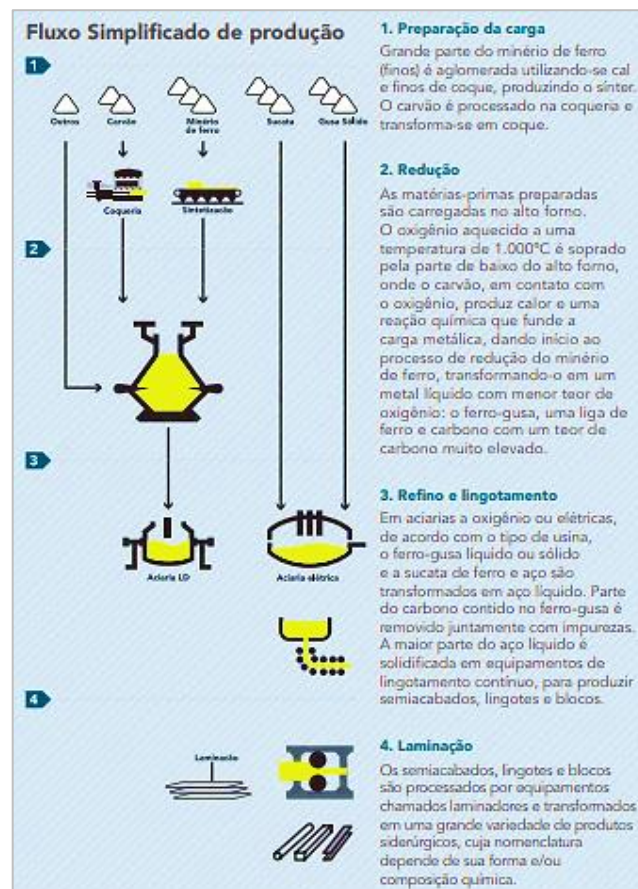


Figura 2.13: Fluxograma simplificado do processo de produção do aço.
Fonte: Aço Brasil (2010).

2.6.3 Escória de aço

A indústria siderúrgica produz grande quantidade de aço, onde então é gerado grandes volumes de subprodutos/coprodutos, dentre eles, as escórias. São chamados de coprodutos os resíduos gerados durante a fabricação de aço, na qual esses materiais possuem características favoráveis de serem utilizados como uma alternativa econômica para o reaproveitamento em diferentes processos produtivos.

Escória é um material obtido após o processo de lingotamento contínuo e da fundição do aço. As tipologias das escórias possuem variações que são de acordo com o refino aplicado, sendo esses tipos:

- LD (Linz-Donawitz) ou BOF (Blast Oxygen Furnace) – utiliza o converso à oxigênio;
- Elétrico ou EAF (Electric Arc Furnace) – utiliza o forno à arco elétrico;
- OH (Open Heart) – utiliza o forno Siemens-Martin.

Vale ressaltar que vários são os coprodutos que surgem durante a fabricação do aço, pode-se destacar: escória de aciaria, lama grossa e fina de aciaria, escória de aciaria LD/BOF, escória de alto forno, lama de alto forno e a escória de dessulfuração. De todos os produtos citados, os mais produzidos durante o processo são as escórias, podendo chegar a mais de 60% da quantidade total. Toda essa quantidade se torna uma problemática nas indústrias devido às dificuldades de estocagem, manejo e a ocupação de grandes áreas (Pedrosa, 2010).

A escória de forno com conversores a oxigênio (BOF ou LD) é produzida com a fusão do ferro fundido produzido no alto-forno e as sucatas de aço. Nesse processo é utilizada sucata de aço com finalidade de resfriar o forno e mantê-lo na temperatura ideal para as reações químicas inerentes ao processo, que de aproximadamente 1600°C-1650°C. De maneira geral, a carga de produção equivalente é de aproximadamente 10-20% de sucata de aço e 80-90% de ferro fundido (Yildirim & Prezzi, 2011). Durante o processo siderúrgico, a cada tonelada de aço fabricada, gera-se em torno de 100 a 150 kg de escória de aciaria LD (BOF), sendo que a taxa de produção da escória depende da qualidade do ferro gusa (ABM, 2008).

Inicialmente a sucata de aço é inserida no forno juntamente com o ferro fundido, posteriormente na parte inferior do forno é injetado oxigênio com 99% pureza em velocidades supersônicas. Nesse processo ocorrem intensas reações químicas de oxidação que são capazes de remover as impurezas do material fundido, a sucata é fundida e o teor de carbono do ferro fundido é reduzido. Alguns agentes fundentes são inseridos no processo para a remoção dos elementos químicos tidos como impurezas, insere-se cal (CaO) ou dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) durante os ciclos de sopro de oxigênio, onde aí forma-se a escória devido o CaO ser um elemento que interliga com as impurezas, fazendo então a limpeza das substâncias indesejadas do produto fundido. Depois de todo esse processo e após o alcance da composição química desejada, o oxigênio é retirado do forno (Hainin *et al.*, 2015; Yildirim & Prezzi, 2011).

A escória resultante do processo de fabricação do aço flutua sobre o aço fundido e assim é possível realizar a sua reparação. O aço produzido no forno com conversores a oxigênio (BOF ou LD) pode ser submetido a um refino ou também pode ser enviado diretamente para um lingotamento contínuo. A determinação da composição química da escória depende diretamente das reações químicas que ocorreram durante a remoção das impurezas do processo de

fabricação do aço (Yildirim & Prezzi, 2011). A Figura 2.14 apresenta o esquema do forno com conversores a oxigênio (BOF ou LD):

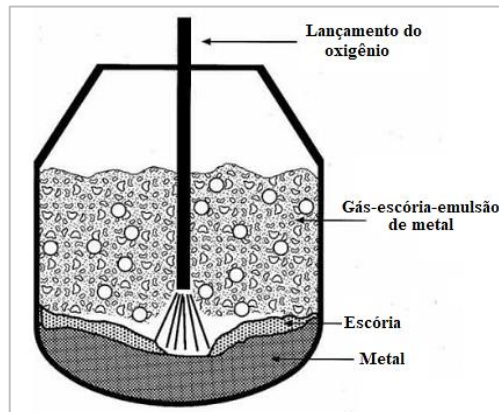


Figura 2.14: Representação esquemática do processo forno com conversores a oxigênio (BOF ou LD).
Fonte: Fruehan (1998).

A escória de aciaria LD/BOF possui uma basicidade alta devido ao seu alto teor de cálcio. Esse material é composto por alguns minerais como ferro metálico, silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), wustita (FeO) e di-cálcio-ferrita ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Além disso, possui em sua composição alguns elementos característicos como o FeO , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , e P_2O_5 . Porém, é de conhecimento que as características químicas e morfológicas podem variar de acordo com as mudanças dos parâmetros ocorridos durante o processo de fabricação de cada lote de aço (Yi *et al.*, 2012).

Existem estudos na literatura que comparam as composições químicas dos diversos lotes de escórias de aciaria LD (BOF) e EAF. A Tabela 2.4 apresenta as diferentes variações das composições de lotes distintos levantados por Hainin *et al.*, (2015).

Tabela 2.4: Composição química (%) de diferentes lotes de escórias de aciaria BOF (LD) e EAF.

Tipo de escória	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO/Fe ₂ O ₃	Mg O	MnO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	CaO livre	Referência
LD (BOF)	39,30	7,75	0,98	-/38,06	8,56	4,24	0,94	0,02	-	-	Shen <i>et al.</i> , 2009, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	35-40	9-20	2-9	15-13/-	5-15	0-8	-	0,08-2,3	0,01-2,5	-	Shi 2004, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	47,5	11,8	2	-/22,6	6,3	1,90	0,50	-	2,70	-	Mahieux <i>et al.</i> , 2009, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	30-40	10-20	<10	15-35/-	<10	10	-	<0,25	<2	<1,5	Miklos, 2000, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	41,30	12,50	2,40	-/31,20	4,3	6,10	0,8	-	1,10	-	Chaurand <i>et al.</i> , 2007, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	25-40	10-17	4-7	-/-	4-15	<6	-	-	<1,5	<3	Motz; Geseler, 2001, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	47,88	12,16	1,22	26,30/-	0,82	0,28	-	0,28	3,33	-	Das <i>et al.</i> , 2007, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	40,78	17,81	4,23	9,25/3,97	8,53	9,79	-	0,3	0,74	-	Nicolae <i>et al.</i> , 2007, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	40,1	17,80	2,04	12,92/6,58	6,32	6,52	-	0,46	1,13	3,9	Nicolae <i>et al.</i> , 2007, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	45,5	32,2	3,7	3,3/1	5,2	2	-	-	-	-	Tassavainen <i>et al.</i> , 2007, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	41,3	15,60	2,20	-/-	6,90	8,90	0,50	-	-	3,3	John Emery, 1984, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	32,1	19,4	8,6	-/-	9,4	6,8	0,4	0,6	-	-	Lekakh <i>et al.</i> , 2008, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	41,44	15,26	4,35	13,95/9,24	8,06	5,2	0,72	-	1,15	3,9	Poh <i>et al.</i> , 2006, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	35,7	17,53	6,25	-/26,36	6,45	2,5	0,76	-	-	-	Tsakiridis <i>et al.</i> , 2008, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	45,41	13,71	3,8	21,85/3,24	6,25	3,27	-	-	1,42	-	Xue <i>et al.</i> , 2006, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	29,49	16,11	7,56	-/35,26	4,96	4,53	0,78	0,63	0,55	-	Barra <i>et al.</i> , 2001, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
LD (BOF)	45	11,10	1,90	10,70/10,90	9,6	3,10	-	-	-	-	Tossavainen <i>et al.</i> , 2007, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	23,9	15,3	7,4	-/-	5,1	4,5	-	0,1	-	0,45	Manso <i>et al.</i> , 2006, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	52,3	15,3	1,30	-/-	1,10	0,39	-	-	3,10	10,0	Reddy <i>et al.</i> , 2006, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015
EAF	24,4	15,35	12,21	34,36/-	2,91	5,57	0,56	-	1,19	-	Luxan <i>et al.</i> , 2006, apud Hainin <i>et al.</i> , 2015

Fonte: Hainin *et al.*, (2015).

2.7 TÉCNICAS CRISTALOGRÁFICAS APLICADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS FORMADOS EM UM FILTRO REATIVO DE ESCÓRIA REMOVEDOR DE FÓSFORO DO ESGOTO

A caracterização detalhada desses cristais é essencial para compreender o mecanismo de remoção de fósforo e otimizar o desempenho dos filtros reativos de escória. Nesse contexto, técnicas cristalográficas desempenham um papel crucial na identificação da composição, estrutura, tamanho e morfologia dos cristais formados. A compreensão desses parâmetros é fundamental para aprimorar o projeto e a eficiência desses sistemas de tratamento.

A caracterização dos cristais formados em um filtro reativo de escória, usado como removedor de fósforo em águas residuárias, pode ser realizada utilizando várias técnicas cristalográficas e analíticas para identificar a composição, a estrutura e as propriedades dos cristais. Alguns métodos e técnicas que podem ser aplicados na caracterização dos cristais formados incluem:

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): permite a observação das superfícies dos cristais em alta resolução, possibilitando a identificação da morfologia e do tamanho dos cristais formados no filtro reativo de escória;

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): pode ser usada para identificar grupos funcionais em sólidos, incluindo cristais. A análise de espectros FTIR dos cristais pode fornecer informações sobre sua composição química;

Espectroscopia de Raman: é útil para identificar ligações químicas e compostos presentes nos cristais, bem como para investigar a estrutura cristalina;

Análise Termogravimétrica (TGA): pode ser usada para estudar a estabilidade térmica dos cristais formados no filtro de escória, bem como para determinar a composição dos cristais por meio da análise de perda de peso em função da temperatura;

Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX): pode ser usada para quantificar a composição elementar dos cristais, ajudando a identificar os elementos presentes nos cristais formados no filtro reativo;

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): é uma técnica de alta resolução que permite a observação de detalhes microscópicos dos cristais, incluindo sua estrutura interna e composição.

A difração de raios X (DRX): é uma técnica amplamente utilizada para determinar a estrutura cristalina dos materiais. Por meio da análise dos padrões de difração de raios X obtidos dos cristais formados no filtro de escória, é possível identificar as fases cristalinas presentes, suas orientações e parâmetros de rede. Caracteriza-se por ser uma técnica não destrutiva, sendo essa que não há contato direto com a amostra (De Campos, 2017). É um acontecimento que relaciona a interação entre um feixe incidente de raios X e os elétrons dos átomos compostos em um material, onde o feixe difratado surge após a detecção dos fótons difratados. Quando um feixe de raios X em propagação encontra algumas partículas regularmente espaçadas e a largura do feixe é da mesma ordem de grandeza do espaçamento entre as partículas, ocorre a difração. No momento que um feixe de raios X alcança um material sólido, algumas das ondas

são espalhadas em todas as direções pelos elétrons dos átomos que compõem o sólido (Waseda *et al.*, 2011).

Em 1912 a difração de raios X foi crucial para a determinação das estruturas cristalinas, quando William Henry Bragg e William Lawrence Bragg apresentaram um método eficiente para a análise da difração dos raios X através dos cristais (Jorgensen, 2018). A formação dos cristais ocorre quando inúmeras estruturas idênticas são colocadas lado a lado, formando famílias de planos atômicos separadas por distâncias inferiores a um nanômetro (Callister & Rethwisch, 2013).

2.7.1 Lei de Bragg

A lei de Bragg expressa matematicamente a condição para que a difração ocorra. Apresenta-se a condição para a intensidade do feixe difratado em relação ao ângulo entre o feixe difratado e o sólido (Cullity & Stock, 2014).

Em um cristal com planos paralelos A e B o espaçamento entre os planos é dado por d_{hkl} , onde h , k e l são os índices de Miller do plano. Duas ondas são espalhadas pelos átomos P e Q e saem do cristal sob o mesmo ângulo θ quando um feixe de raios X monocromáticos coerentes com comprimento de onda λ atinge esses planos sob um ângulo θ (Callister & Rethwisch, 2013). A Figura 2.15 apresenta a ocorrência da condição de difração.

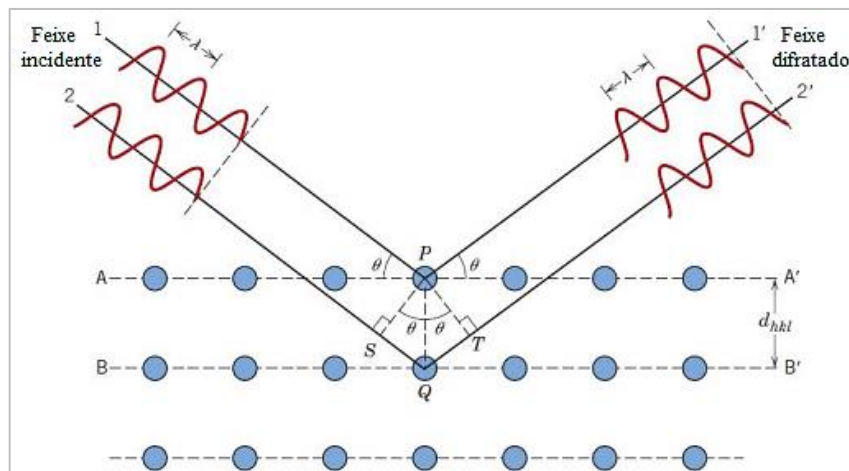


Figura 2.15: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B).

Fonte: Callister & Rethwisch, 2013.

A teoria foi delineada por Cullity (1978), ela afirma que em um material cristalino, onde os átomos são arranjados periodicamente no espaço, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 2.5). Quando um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg: (Callister & Rethwisch, 2013).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.5)$$

Onde:

n = ordem da reflexão; λ = comprimento de onda; $2d_{hkl}$ = distância interplanar;

$\sin\theta$ = ângulo de incidência.

2.7.2 Técnica de difração

Já é de conhecimento que o padrão difratométrico é tido como uma diversidade de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), sendo cada um com suas características de altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico (Jenkins, 1989). As características de cada pico são: a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d), intensidade e o perfil. Cada material cristalino possui um único padrão difratométrico, onde as posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados permitem a identificação do referido cristal (Callister & Rethwisch, 2013) (Reynolds, 1989).

A Figura 2.16 exhibe o diagrama esquemático de um difratômetro.

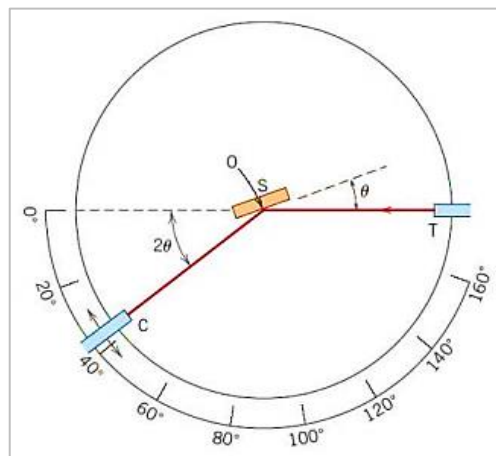


Figura 2.16: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.

Fonte: Callister & Rethwisch, 2013.

Onde:

T = fonte dos raios X; S = amostra; C = detector; O = eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram.

No método de pó, o cristal a ser analisado encontra-se na forma de um pó extremamente fino, que é inserido no caminho de um feixe de raios X monocromático. Cada partícula no pó é um pequeno cristal, com sua orientação aleatória em relação ao feixe incidente. Por coincidência, alguns desses cristais estarão orientados de tal maneira que seus planos cristalinos refletirão o feixe incidente, semelhante a uma reflexão. Como resultado, cada conjunto de planos de cristal terá a capacidade de refletir o feixe. Para que isso ocorra, a condição de Bragg deve ser satisfeita. Na análise dos materiais policristalinos, adota-se uma configuração em que o detector realiza um giro com um ângulo que é o dobro do ângulo pelo qual a amostra é girada. Essa configuração é conhecida como geometria θ - 2θ ou geometria de Bragg-Brentano, e pode ser visualizada na Figura 2.17 (Jenkins, 1989).

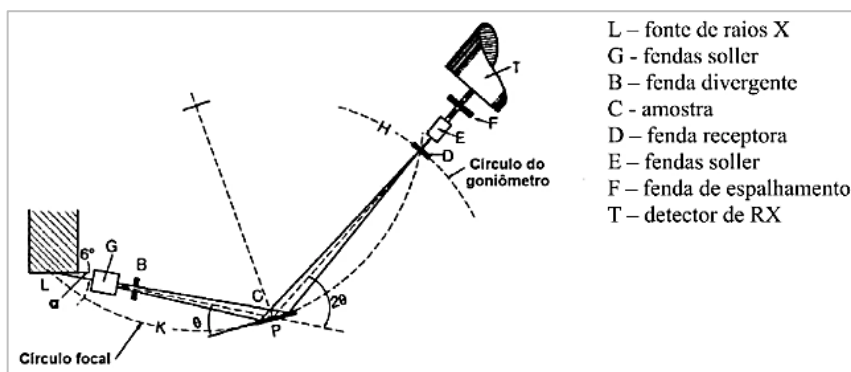


Figura 2.17: Esquema de difratômetro de raios X em geometria Bragg-Bretano.
 Fonte: Jenkins, (1989).

Nas análises dos compostos policristalinos através do método do pó, a amostra é pulverizada e inserida no porta-amostra. Após essa etapa é submetida a um feixe de raios X monocromático. Deste pó cada partícula existente apresenta-se como um pequeno cristal, sendo todos com orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente. Posteriormente através da comparação do difratograma do material estudado com padrões difratométricos de cada fase individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo *JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), é possível identificar as substâncias presentes e calcular os parâmetros da célula unitária, calcular a quantidade de cada fase presente e assim avaliar o grau de cristalinidade do material. Quanto maior a quantidade de fases presentes no material analisado maior será a complexidade para a identificação das fases presentes (Antoniassi, 2010; Jenkins, 1989).

Com base nas informações obtidas pela DRX, é possível desenvolver estratégias de melhoria do sistema, como a otimização das condições de tratamento e a escolha da escória adequada visando a melhoria da eficiência na remoção de fósforo. Com os difratogramas é possível identificar os parâmetros de rede, obter as informações sobre a organização atômica e molecular dentro da estrutura cristalina. Isso permite uma caracterização estrutural detalhada dos cristais, incluindo a localização dos átomos e a orientação dos planos cristalinos (Callister & Rethwisch, 2013).

Menad *et al.*, (2021) caracterizou um lote de escória de aço de fornos elétricos a arco (EAF) e foram identificadas as seguintes fases cristalizadas: larnita (Ca_2SiO_4), magnetita (Fe_3O_4), srebrodolskita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), wüstita (FeO), maghemita (Fe_2O_3), hematita (Fe_2O_3), cromita $[(\text{Fe},\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4]$ e quartzo (SiO_2). O difratograma desses resultados estão apresentados na Figura 2.18. Identificou-se cada pico característico de acordo com as fichas cristalográficas padrões. Os autores relatam que a escória pode ser composta por diversas fases mineralógicas, isso depende diretamente dos parâmetros utilizados durante o processo de fabricação de cada lote.

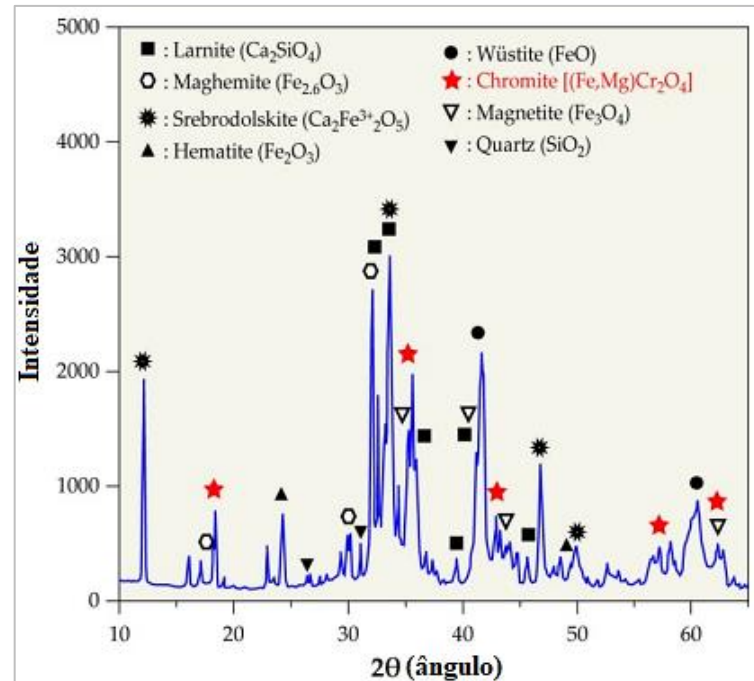


Figura 2.18: Difratograma da escória de aço de fornos elétricos a arco (EAF).
Fonte: Menad *et al.*, (2021).

Muitas pesquisas utilizam a técnica de DRX para identificar os cristais formados nos filtros reativos de escória. Barca, (2012) identificou esses cristais e citou a provável presença dos cristais de hidroxiapatita (HAP) na superfície da escória. Segundo o autor, após a precipitação, o fosfato de Ca começou a recrystalizar no HAP mais estável. De acordo com o difratograma da Figura 2.19, confirma-se a presença de calcita e hidroxiapatita com picos bem definidos de acordo com as fichas cristalográficas padrões. Os cristais podem ter superfícies rugosas e texturizadas devido ao processo de crescimento não uniforme, e à adsorção de outras substâncias presentes no esgoto.

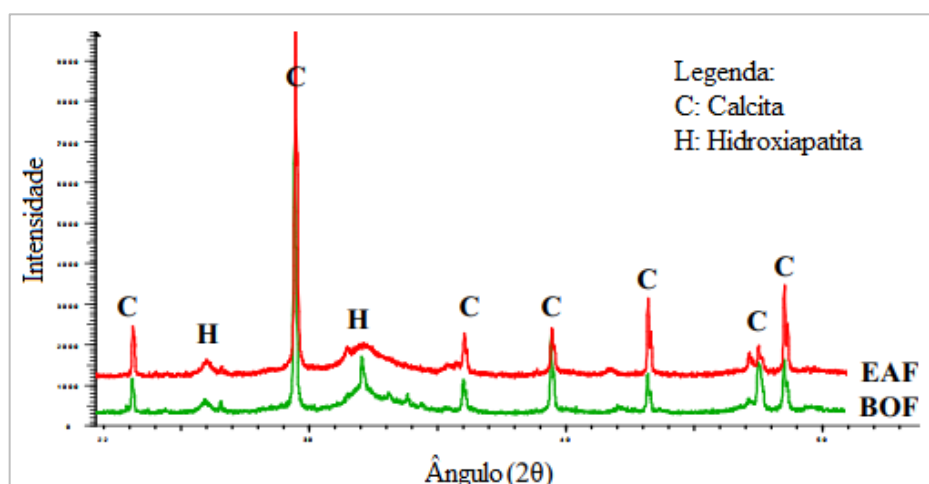


Figura 2.19: Difratograma dos precipitados que cobriram a superfície da escória após 52 semanas de experimentos em coluna.
Fonte: Barca, (2012).

Li *et al.*, (2018) realizaram um experimento para investigar a adsorção de fósforo de uma solução sintética fosfatada através de uma coluna preenchida com escória siderúrgica e cimento.

Com concentração inicial de fósforo de 5 mg/L, cerca de 96% do fósforo foi removido em 60 min, aumentou-se o pH e a concentração de Ca^{2+} da solução. Já em um experimento de fluxo contínuo de 700 horas, o enchimento de cimento/escória removeu cerca de 98,2% do fósforo do afluente, diminuindo de 21,0 mg/L para 0,4 mg/L. O composto CaCO_3 e compostos amorfos de fosfato de cálcio foram gerados na coluna e indicaram que o mecanismo dominante de remoção do fósforo foi a precipitação. Esse estudo foi capaz de provar que a escória de aço é um ótimo material para ser utilizado no preenchimento dos filtros removedores de fósforo. Através da análise de raios X apresentada na Figura 2.20, é possível identificar os cristais fosfatados formados.

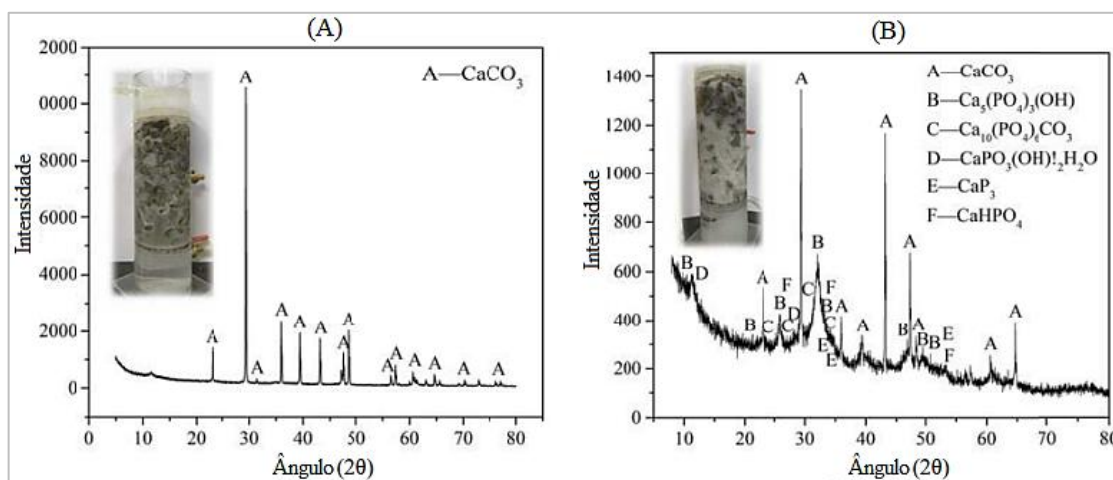


Figura 2.20: (A) Difratoograma da coluna controle e (B) Difratoograma da coluna realizada o experimento da remoção de fósforo.

Fonte: LI *et al.*, (2018).

2.7.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A superfície de uma amostra sólida pode ser analisada com um microscópio eletrônico de varredura (MEV), essa tecnologia tem a capacidade de produzir imagens com alta resolução, podendo chegar a uma ampliação de até 300.000 vezes (Duarte *et al.*, 2003). A imagem é gerada através da interação do feixe de elétrons com a amostra, os vários tipos de espalhamentos são causados devido ao choque do feixe de elétrons com a amostra e são os causadores da geração das informações de cada amostra. São formados dois tipos de espalhamento: elástico e inelástico (Waseda *et al.*, 2011).

Os espalhamentos elásticos ocorrem através da interação do feixe com a amostra e são chamados de elétrons retroespalhados tendo energia superior a 50 eV. A diferença dos números atômicos da amostra interfere no contraste da amostra, onde a imagem formada pelos elétrons retroespalhados correspondem às diferentes composições dos materiais. Os elétrons secundários geram imagens com grandes características topográficas devido a esses elétrons possuírem energia de saída abaixo de 50 eV, esses elétrons são constituídos por espalhamentos inelásticos (Suri *et al.*, 2020; Goodhew *et al.*, 2001).

Os componentes do MEV estão apresentados na Figura 2.21, consiste em uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. O canhão é utilizado na geração do feixe de elétrons com energia e quantidade satisfatórias para ser captado pelos

detectores (Maliska, UFSC). A resolução das imagens é influenciada por alguns parâmetros como a tensão de aceleração dos elétrons, corrente da sonda e a distância de trabalho. Sendo a distância de trabalho a que está entre a amostra e a lente. Se estiver em uma pequena distância de trabalho, melhor será a resolução da imagem (Dedavid, 2007).

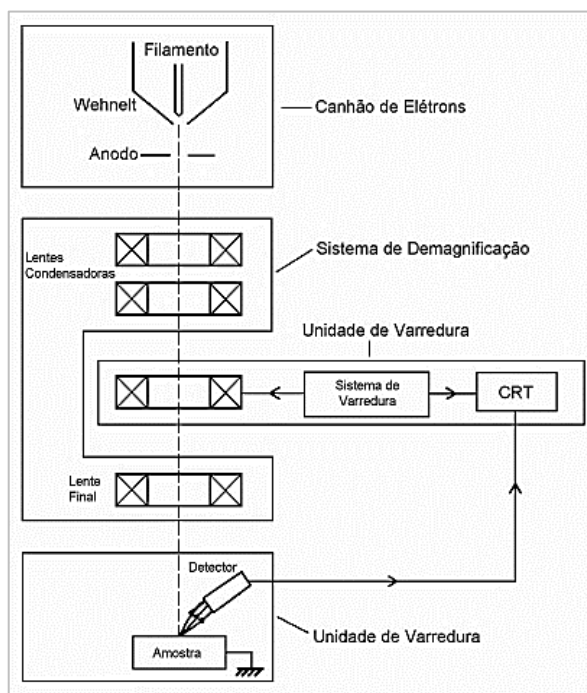


Figura 2.21: Representação esquemática dos componentes do MEV.
Fonte: Maliska, UFSC.

Na literatura existem diversas pesquisas que utilizam o MEV para analisar os detalhes morfológicos dos cristais formados em um filtro reativo de escória removedor de fósforo, que é o objeto de estudo deste trabalho. Claveau-Mallet, (2017) através do MEV levantou a hipótese que a velocidade do fluido que percola o FRE afeta diretamente a organização e morfologia dos cristais, de forma que essa organização afeta no uso eficiente do filtro e na formação das áreas entupidas. A Figura 2.22 apresenta um esquema qualitativo mostrando o efeito da velocidade do fluido nas estruturas cristalinas no interior do filtro. A incidência da formação do cristal hidroxiapatita é grande nesse modelo de filtro. Claveau-Mallet, (2017) relata que é mais vantajoso identificá-la através das técnicas macroscópicas, em vez da modelagem das estruturas cristalinas em pequena escala.

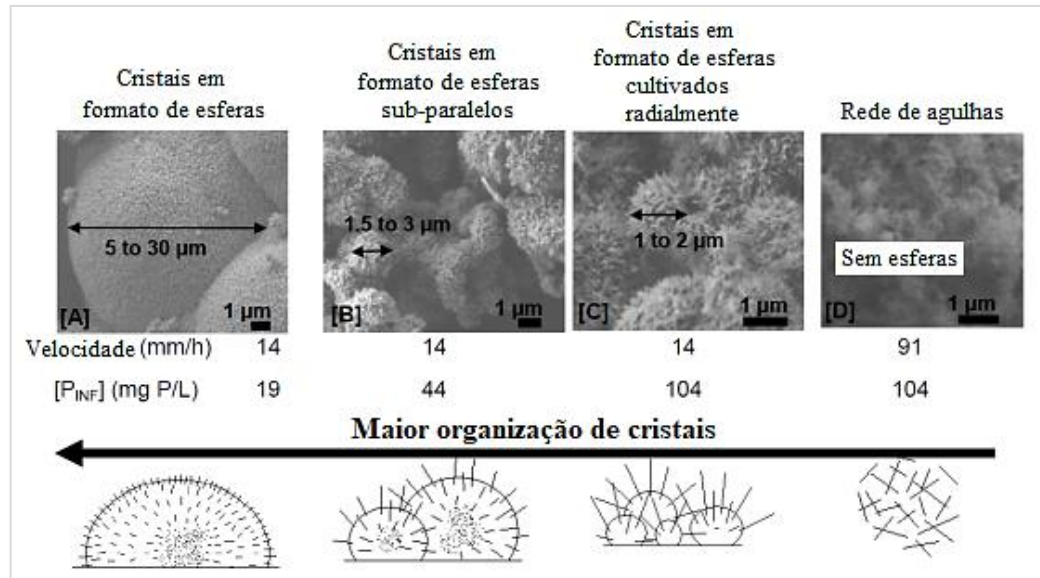


Figura 2.22: Imagens do MEV que representa os diferentes níveis morfológicos dos cristais formados em um filtro reativo de escória removedor de fósforo.

Fonte: Adaptado de Claveau-Mallet, (2017).

Barca, (2012) avaliou a remoção de fosfato de soluções sintéticas de águas residuárias reais. Utilizou-se escórias de aciaria de forno elétrico a arco (escórias EAF) e escórias de aciaria de forno de oxigênio básico (escórias BOF). Foram estudadas as influências dos parâmetros, incluindo o pH e as concentrações iniciais de fosfato e cálcio. O autor relata que a remoção de fosfato ocorreu predominantemente através da precipitação de complexos Ca-fosfato (provavelmente hidroxiapatita). A Figura 2.23 apresenta a superfície da escória antes e depois dos experimentos de remoção de fosfato. As Figuras 2.23 A e B mostram a superfície grosseira da escória BOF e da escória EAF, respectivamente, antes dos experimentos de remoção de fosfato. As análises de EDX confirmaram que a superfície grosseira da escória consistia predominantemente de Fe e Ca (Figura 2.23 C). As análises do MEV da escória após os experimentos de remoção de fosfato mostraram que as superfícies estavam cobertas por uma camada cristalina (Figuras 2.23 D e E). As análises de EDX demonstraram que a camada cristalina consistia predominantemente de Ca, P e O (Figura 2.23 F), indicando cristalização de hidroxiapatita.

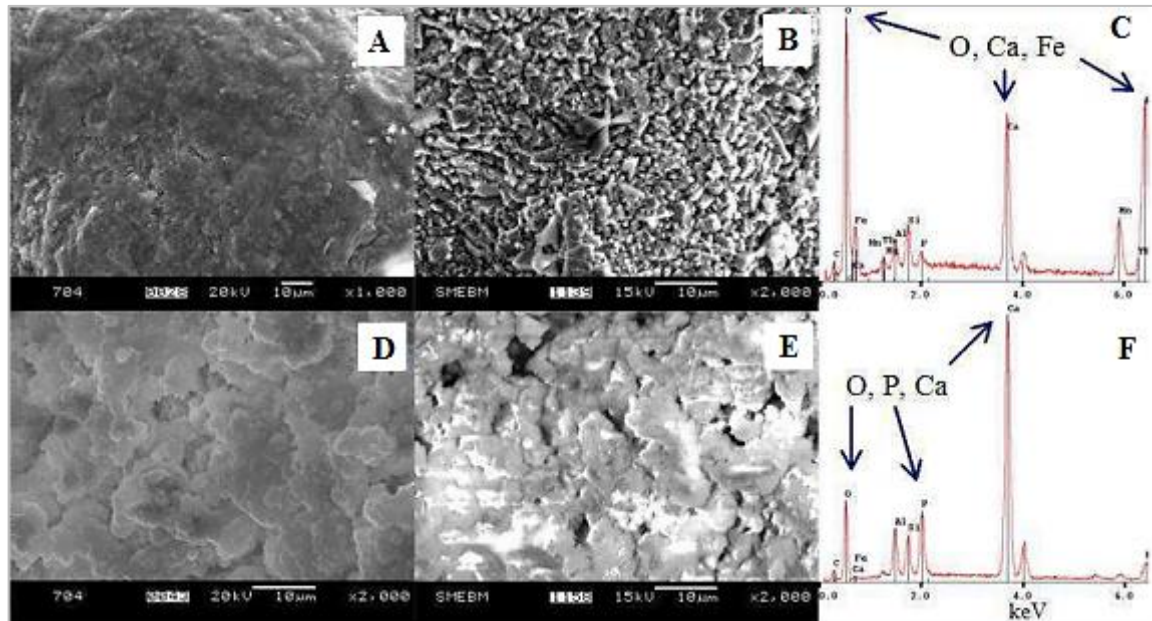


Figura 2.23: (a) superfície da escória BOF antes da remoção do fosfato (b) superfície da escória EAF antes da remoção do fosfato; (c) análise química da superfície da escória EAF antes da remoção do fosfato; (d) superfície da escória BOF após remoção de fosfato; (e) superfície da escória EAF após a remoção de fosfato; (f) análise química da superfície da escória EAF após remoção de fosfato.

Fonte: Barca, (2012).

Claveau-Mallet & Comeau, (2020) estudou um modelo conceitual de entupimento em filtros de escória removedores de fósforo. Nessa pesquisa foram testadas duas colunas operadas por 600 dias. Estruturas cristalinas organizadas foram observadas pelo MEV e detectou-se que a formação dos cristais em estruturas desorganizadas resultou em vazios no meio granular. O formato da condutividade hidráulica das colunas é um parâmetro que influencia as estruturas cristalinas dos cristais, assim como a velocidade do fluido. A Figura 2.24 apresenta a superfície da escória nas diversas etapas do experimento. Na coluna 1 (efluente inorgânico), foram vistas sementes cristalinas individuais de tamanho $\sim 0,1 \mu\text{m}$ (possivelmente calcita e hidroxiapatita com base em medições de difração de raios X). Em uma escala maior, as estruturas cristalinas cresceram de acordo com uma forma esférica de tamanho $\sim 30 \mu\text{m}$. Os cristais na coluna 1 estavam organizados em uma estrutura densa com ocupação compacta de vazios. Já na coluna 2 (efluente orgânico), foram identificados cristais romboédricos de tamanho $\sim 5 \mu\text{m}$ (possivelmente calcita de acordo com medições de difração de raios X) coexistiram com esferas de $\sim 1 \mu\text{m}$ e uma rede de estruturas em forma de teia de aranha (possivelmente substâncias poliméricas extracelulares).

Nas células que alcançaram o pH acima de 10 durante toda a duração do experimento apresentaram a formação de biofilme. Os autores relatam que a formação do biofilme é possível devido à ausência de retrolavagens ao longo da operação.

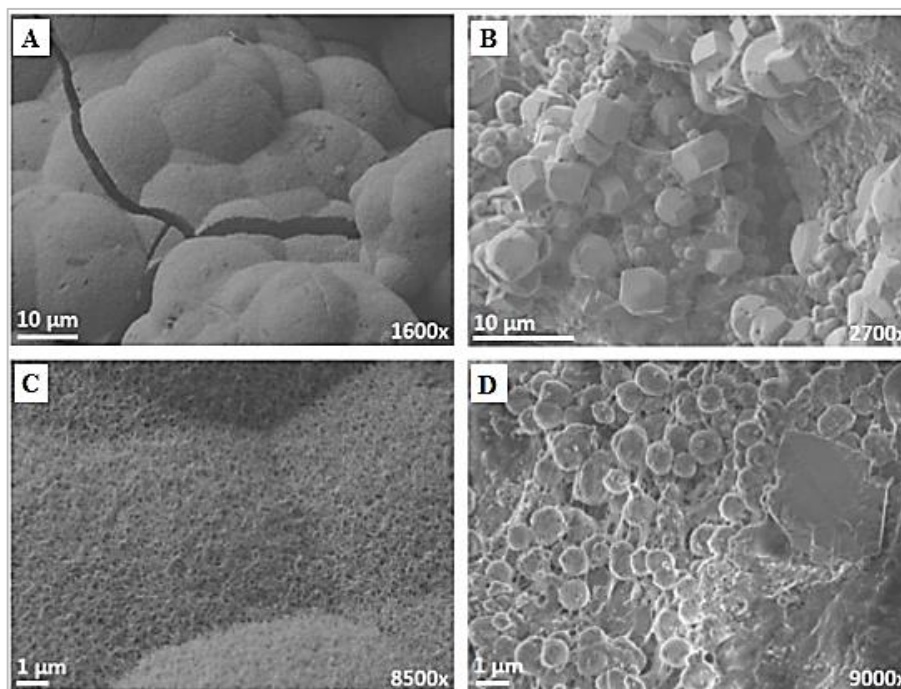


Figura 2.24: Organização cristalina em filtros de escória de aciaria alimentados com efluentes solúveis inorgânicos (painéis (A) e (B)) e orgânicos (painéis (C) e (D)). (A) e (B): Coluna 1, célula 2. Painel C : Coluna 2, célula 9. Painel (D): Coluna 2, célula 6.

Fonte: Claveau-Mallet & Comeau, (2020).

Vu *et al.*, (2020) estudaram um processo para remover o fósforo do esgoto sanitário utilizando escória siderúrgica. Os resultados indicaram a eficiência de remoção do fósforo e observou-se que alguns fatores influenciam na eficiência da remoção como o tamanho das partículas da escória, o teor inicial do fósforo e a razão existente entre a massa da escória e o volume da solução fosfática. Neste experimento utilizou-se 1 grama de escória e foi adicionado a 200 mL de solução fosfática (isto é, a relação entre a massa de escória e o volume de líquido foi de 5 kg/m^3 à temperatura ambiente). A mistura foi agitada à 200 RPM. A duração desse experimento foi de 72 horas. Os dados experimentais indicaram que a remoção do fósforo ocorreu tanto pela adsorção quanto pela precipitação química.

Na fase inicial do processo de remoção, a adsorção foi o mecanismo de remoção dominante, enquanto a remoção de fósforo via precipitação química ocorreu através da liberação de Ca^{2+} . O cálcio foi responsável pela formação dos precipitados de fosfato de cálcio no experimento. Os autores relatam que a remoção do fósforo por precipitação química dependeu tanto do pH quanto da concentração de Ca^{2+} na solução fosfática.

Vu *et al.*, (2020) utilizaram o MEV e o EDS para caracterizar a superfície da escória antes e depois da adsorção. Foi feito um mapeamento elementar e a caracterização da ligação química das superfícies. Confirmou-se a presença de precipitados de Ca-P na superfície das partículas de escória conforme apresentado na Figura 2.25. Na Figura 2.25 C observa-se que após a adsorção, a superfície foi coberta por uma camada de cristais em forma de agulha com a morfologia da hidroxiapatita (HAP). A Figura 2.25 D apresenta a análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e demonstra que a camada cristalina analisada consiste em

Ca e P (hidroxiapatita). A Figura 2.25 E admite que a superfície da escória ficou coberta com fósforo.

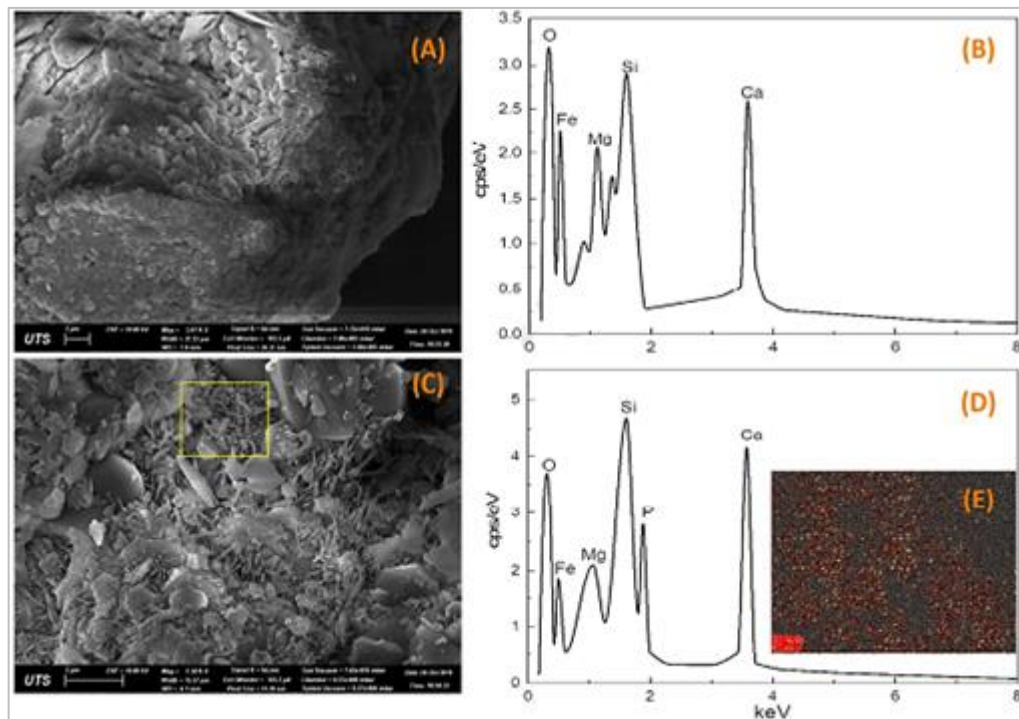


Figura 2.25: Medições de mapeamento MEV e EDS da superfície da escória siderúrgica (A e B) antes e (C e D) após a remoção do P. Na imagem do mapeamento EDS (E), os pontos vermelhos representam a distribuição de P na superfície da escória siderúrgica.

Fonte: Vu *et al.*, (2020).

No estudo da remoção de fósforo do esgoto sanitário em filtros reativos de escória, a cristalografia ajuda a identificar os compostos específicos que se formam dentro desses filtros. Essa identificação é crucial para entender quão eficientemente o filtro foi na remoção do fósforo. Essas análises fornecem validação científica para a eficácia dos filtros reativos de escória no tratamento de águas residuais. Apresentam evidências tangíveis do sucesso do processo na remoção de compostos específicos, reforçando a confiança na confiabilidade do sistema de filtração (Claveau-Mallet & Comeau, 2020; Barca, 2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aço Brasil, Relatório de sustentabilidade, 2020. Disponível em: <<https://www.acobrasil.org.br/relatoriodesustentabilidade/assets/pdf/PDF-2020-Relatorio-Aco-Brasil-Dados.pdf>>. Acesso em: 18 maio 2022.

ADHIKARI, S., HALDEN, R. U., Opportunities and limits of wastewater-based epidemiology for tracking global health and attainment of UN sustainable development goals. **Environment International**, v. 163, 107217, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107217>.

AHMED, M., MAVUKKANDY, M. O., GIWA, A., ELEKTOROWICZ, M., KATSOU, E., KHELIF, O., NADDEO, V., HASAN, S. W. Recent developments in hazardous pollutants removal from wastewater and water reuse within a circular economy. **npj Clean Water**, 5:12, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00154-5>.

AHMED, M., MAVUKKANDY, M. O., GIWA, A., ELEKTOROWICZ, M., KATSOU, E., KHELIF, O., NADDEO, V., HASAN, S. W. Recent developments in hazardous pollutants removal from wastewater and water reuse within a circular economy. **npj Clean Water**, V. 5,12, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00154-5>.

ALARCÓN-HERRERA, M. T. ZURITA, M. F. LARA-BORRERO, J. A. VIDAL S. G. C. Humedales de tratamiento: alternativa de saneamiento de aguas residuales aplicable en América Latina. Bogotá, 2018.

AL-HUSSEIN, A. S. A. Using sulfuric acid (H₂SO₄) for pH adjustment in water treatment. **Journal of Petroleum Research and Studies**. N. 32, pp.19- 27, 2021. DOI: <https://doi.org/10.52716/jprs.v11i3.530>.

ALVES, S.S., ORVALHO, S.C.P., VASCONCELOS, J.M.T. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer, **Chemical Engineering Science**. p. 1-9, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.053>.

ANTONIASSI, J. L. A difração de raios X com o método de rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, PA. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Mestrado), 129 p., 2010.

ARROYO, P., MOLINOS-SENANTE, M. Selecting appropriate wastewater treatment technologies using a choosing-by-advantages approach. **Science of The Total Environment**, v. 625, 1, P. 819-827, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.331>.

Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM). Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico. Brasília: 2008.

ÁVILA, C. PELISSARI, C. SEZERINO, P. H. SGROI, M. ROCCARO, P. GARCÍA, J. Enhancement of total nitrogen removal through effluent recirculation and fate of PPCPs in a hybrid constructed *wetland* system treating urban wastewater. **Science of the total environment**, v. 584, p. 414 - 425, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.024>.

BARBARITANO, M.; BRAVI, L., SAVELLI, E. Sustainability and Quality Management in the Italian Luxury Furniture Sector: A Circular Economy Perspective. **Sustainability**, 11(11), 2019. <https://doi.org/10.3390/su11113089>.

BARCA, C. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants. Tese de doutorado, Chemical and Process Engineering. Ecole des Mines de Nantes, 253 p. 2012.

BARCA, C., MEYER, D., LIIRA, M., DRISSEN, P., COMEAU, Y., ANDRÈS, Y., CHAZARENC, F. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: Removal mechanisms and performance. **Ecological Engineering**, v. 68, p. 214–222, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.065>.

BARCA, C., ROCHE, N., TROESCH, S., ANDRÈS, Y., CHAZARENC. Modelling hydrodynamics of horizontal flow steel slag filters designed to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Management**, 206, p. 349-356, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.040>.

BENZING, S. Evolution of phosphorus removal from wastewater via reactive media. (Tese de doutorado), University of Portsmouth, 2021.

BERTRAND, B., JEAN-PAUL, B., JEAN-YVES, C., ALAIN, G. Mass transfer efficiency of a vacuum airlift-Application to water recycling in aquaculture systems. **Aquacultural Engineering**, v. 46, n. 1, p. 18–26, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2011.10.004>.

BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. **Biochemical Engineering Journal**, Vol.30, p.184- 191, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.04.001>.

BORDOLOI, S., NATH, M., DUTTA, R. K. pH-conditioning for simultaneous removal of arsenic and iron ions from groundwater. **Process Safety and Environmental Protection**. 91, 405-414, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.10.002>.

BOVE, P., CLAVEAU-MALLET, D., BOUTET, É., LIDA, F., COMEAU, Y. Development and modelling of a steel slag filter effluent neutralization process with CO₂-enriched air from an upstream bioprocess. **Water Research**, v. 129, p. 11-19, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.005>.

BUNCE, J. T., NDAM, E., OFITERU, I. D., MOORE, A., GRAHAM, D. W. A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. **Front. Environ. Sci**, V. 6, 22, 2018. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008>.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817p.

CAPODAGLIO, A. G. Integrated, Decentralized Wastewater Management for Resource Recovery in Rural and Peri-Urban Areas. **Resources**, 6(2), 22, 2017. <https://doi.org/10.3390/resources6020022>.

CAPODAGLIO, A.G.; CALLEGARI, A. Domestic wastewater treatment with a decentralized, simple technology biomass concentrator reactor. *J. Water Sanit. Hyg. Dev.* **2016**.

CAPUA, F. D., SARIO, S., FERRARO, A., PETRELLA, A., RACE, M., PIROZZI, F., FRATINO, U., SPASIANO, D. Phosphorus removal and recovery from urban wastewater: Current practices and new directions. **Science of The Total Environment**, v. 823, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153750>.

CHANG, H., PARK, N., JANG, Y., LIM, H., KIM, W. Application of the hydroxyapatite crystallization-filtration process to recover phosphorus from wastewater effluents. **Water Science & Technology**, 2020. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.292>.

CHANG, J. MEI, J. JIA, W. CHEN, J. LI, X. JI, B. WU, H. Treatment of heavily polluted river water by tidal-operated biofilters with organic/inorganic media: Evaluation of performance and bacterial community. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 34 - 42, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.060>.

CHEN, P., ZHAO, W., CHEN, D., HUANG., Z., ZHANG, C., ZHENG, X. Research Progress on Integrated Treatment Technologies of Rural Domestic Sewage: A Review. **Water**, 14(15), 2439, 2022. <https://doi.org/10.3390/w14152439>.

CICHY, B., KUZ'DZ'AL, E. & KRZTON', H. Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. **Journal of Environmental Management**, 232, 421–427, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.072>.

CLASEN T. F, BOSTOEN K, SCHMIDT W.P., BOISSON S, FUNG I.C.H., JENKINS M.W., SCOTT B., SUGDEN S., CAIRNCROSS S. Interventions to improve disposal of human excreta for preventing diarrhoea. **Cochrane Database of Systematic Reviews**, Issue 6. Art. No.: CD007180, 2010. <https://doi.org/10.1002/14651858.CD007180.pub2>.

CLAVEAU-MALLET, D. Phosphorus Treatment by Steel Slag Filters Modelling of Removal Mechanisms and Application for Phosphorus Removal from Septic Tank Effluents. Tese de doutorado, Université de Montréal, 205 p. 2017.

CLAVEAU-MALLET, D., COMEAU, Y. Chemical clogging and evolution of head losses in steel slag filters used for phosphorus removal. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 6, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12061517>.

CLAVEAU-MALLET, D., COURCELLES, B.; PASQUIER, P.; COMEAU, Y. Numerical simulations with the P-Hydroslag model to predict phosphorus removal by steel slag filters. **Water Research**, v. 126, p. 421-432, 2017. <https://doi.org/10.1021/es506164v>.

CNI, Confederação Nacional da Indústria. Comparações internacionais : uma agenda de soluções para os desafios do saneamento brasileiro / Confederação Nacional da Indústria. – Brasília : CNI, 124 p, 2017.

COOPER, P., SMITH, M., MAYNARD, H. The design and performance of a nitrifying vertical-flow reed bed treatment system. **Water Science Technology**, v. 35, n. 5, p. 215-221, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00071-1).

COSGROVE, W. J., AND D. P. LOUCKS. Water management: Current and future challenges and research directions, **Water Resour. Res.**, 51, 4823–4839, 2015. <https://doi.org/10.1002/2014WR016869>.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F.; HARKER, J.H.; BACKHURST, J. R. Chemical Engineering Vol. 2: Particle Technology and Separation Process. Ed. Pergamon, ed. 5, 2002. ISBN: 9780080490649.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R. Elements of X-ray Diffraction, 3 ed. **Person India**, 2014. ISBN 10: 9332535167 / ISBN 13: 9789332535169.

DE CAMPOS, F. X. Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos mefenamatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido. (Tese de doutorado), Araraquara – SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 74 p., 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. 1. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DELAIRE, C., PELETZ, R., HAJI, S., KONES, J., SAMUEL, E., EASTHOPE-FRAZER, A., CHARREYRON, E., WANG, T., FENG, A., MUSTAFIZ, R., FARIA, I. J., ANTWI-AGYEI, P., DONKOR, E., KWAKU, A., MONNEY, I., KISIANGANI, J., MACLEOD, C., MWANGI, B., KHUSH, R. How Much Will Safe Sanitation for all Cost? Evidence from Five Cities. **Environ. Sci. Technol.** 55, 1, 767–777, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06348>.

DEOREO, W. B., MAYER, P., DZIEGIELEWSKI, B. & KIEFER, J. Residential End Uses of Water, Version 2: Executive Report. **Water Research Foundation**, Denver, CO, USA, 2016.

DORNELAS, F.L.; MACHADO, M.B.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of planted and unplanted subsurfaceflow constructed *wetlands* for the post-treatment of UASB reactor effluents. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 12, p. 3025-3033, 2009. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.743>.

DOTRO, G., LANGERGRABER, G., MOLLE, P., NIVALA, J., PUIGAGUT, J., STEIN, O., VON SPERLING, M. Treatment *wetlands*, Biological wastewater treatment series, vol. 7, IWA Publishing, 2017.

DUARTE, L. D. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., DE BRUM, T. M. M., CHODUR, N., LICCARDI, A., FISCHER, A. C., & ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas Em Geociências**, 30(2), 3–15, 2003. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>.

ESCAP, United Nations Economic and Social Commission for Asia and the Pacific (ESCAP), United Nations Human Settlements Programme (UN-Habitat) and Asian Institute of Technology (AIT), Policy Guidance Manual on Wastewater Management with a Special Emphasis on Decentralized Wastewater Treatment Systems. Bangkok. Thailand ISBN: 978-974-8257-87-7, 2015.

FADANELLI, L. E. A., FILHO, A. G. A., WIECHETECK, G. K., DÖLL, M. M. R. Considerations on design and implementation parameters of domestic wastewater treatment by subsurface flow constructed *wetlands*. **Eng Sanit Ambient**, V.24, n.4, 809-819, 2019. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019102334>.

FALAH, O. A. A., ABDULLAH, S. R. S., HASAN, H. B., OTHMAN, A. R., EWADH, H. M., KURNIAWAN, S. B., IMRON, M. F. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in domestic wastewater, available treatment technologies, and potential treatment using constructed *wetland*: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 168, Pages 1067-1088, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.082>.

FREEMAN, M. C.; GARN, J. V., SCLAR, G. D.; BOISSON, S., MEDLICOTT, K., ALEXANDER, K. T., PENAKALAPATI, G., ANDERSON, D., MAHTANI, A. G., GRIMES, J. E. T., REHFUESS, E. A., CLASEN, T. F. The impact of sanitation on infectious disease and nutritional status: A systematic review and meta-analysis. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 220, p. 928-949, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.05.007>.

FRUEHAN, R. J., The Making, Shaping, and Treating of Steel, 11th Edition, Steelmaking And Refining Volume. AISE Steel Foundation, Pittsburgh PA, 1998.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual de controle de qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. 1 ed., FUNASA: Brasília, 2014.

GHIMIRE, U., SARPONG, G., GUDE, V. G. Transitioning Wastewater Treatment Plants toward Circular Economy and Energy Sustainability. **ACS Omega**, 6, 11794–11803, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05827>.

GIAMMAR, D. E., GREENE, D. M., MISHRA, A., RAO, N., SPERLING, J. B., TALMADGE, M., MIARA, A., SITTERLEY, K. A., WILSON, A., AKAR, S., KURUP, P., STOKES-DRAUT, J. R., COUGHLIN, K. Cost and Energy Metrics for Municipal Water Reuse. **ACS ES&T Engineering**, 2, 3, 489–507, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00351>.

GIATTI, L. L., JACOBI, P. R., FAVARO, A.K.M.I., EMPINOTTI, V. L. E. O nexos água, energia e alimentos no contexto da Metrópole Paulista. **Estudos Avançados**, 30 (88), 2016. <https://doi.org/10.1590/S0103-40142016.30880005>.

GIZIŃSKA-GÓRNA, M., JÓŹWIAKOWSKI, K., MARZEC, M. Reliability and Efficiency of Pollutant Removal in Four-Stage Constructed *Wetland* of SSVF-SSHF-SSHF-SSVF Type. **Water**, 12(11), 3153, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12113153>.

GOMES, H. I., ROGERSON, M., BURKE, I. T., STEWART, D. I., MAYES, W. M. Hydraulic and biotic impacts on neutralisation of high-pH waters. **Science of the Total Environment**, 601-602, 1271-1279, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.248>.

GOODHEW, P.J., HUMPHREYS, J., BEANLAND, R. Electron Microscopy and Analysis. **Taylor and Francis**, London, 3 ed., 265 p., 2001.

GONÇALVES, R. F. Série de Webinars: Caminhos para a regulamentação do reúso de águas. Palestra: Modalidades e critérios de reúso de água para fins de regulamentação. Instituto Reúso de água, 2022.

GUILARDUCI, V. V. DA S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, V. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

HAININ, M. R., AZIZ, M. M. A., ALI, Z., JAYA, R. P., EL-SERGANY, M. M., YAACOB, H. Steel Slag as A Road Construction Material. **Jurnal Teknologi**, 73:4, p. 33–38, 2015. <https://doi.org/10.11113/jt.v73.4282>.

HIDALGO, D., CORONA, F., MARTÍN-MARROQUÍN, J. M. Nutrient recycling: from waste to Crop. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 11:207–217, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00590-3>.

HUSSAIN, S. I., BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., JAMIESON-HANES, J. H., WOOTTON, B., BALCH, G., HIGGINS, J. Mechanisms of phosphorus removal in a pilot-scale constructed wetland/bof slag wastewater treatment system. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 4, 2015. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0376>

HUSSAIN, S. I., BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., OLDING, D. Phosphorus Removal from Lake Water Using Basic Oxygen Furnace Slag: System Performance and Characterization of Reaction Products. **Environmental Engineering Science**, V. 31, N. 11, 2014. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0074>.

INFOMET. Acesso em 17/06/2022. Disponível em: <https://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligasconteudoler.php?codConteudo=234#:~:text=A%20fabrica%C3%A7%C3%A3o%20do%20a%C3%A7o%20ocorre,%C3%A9%20produzido%20a%20partir%20do>.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Site do Instituto Aço Brasil. Acesso em 18/05/2022. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/>>

JARNERUD, T., KARASEV, A. V., JÖNSSON, P. G. Neutralization of Acidic Wastewater from a Steel Plant by Using CaO-Containing Waste Materials from Pulp and Paper Industries. **Materials (Basel)**. 14(10): 2653, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14102653>.

JENKINS, R. Instrumentation. In: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., V. 20, Cap.2, p.19-43., 1989.

JORGENSEN, C. Applications of x-ray diffraction. Faculty of. Brigham Young University – Idaho (Doutorado), 33 p., 2018.

KADLEC, R. H., WALLACE, S. Treatment *Wetlands*. 2. ed. Taylor & Francis Group, 2009.
KHAN, R. How Frugal Innovation Promotes Social Sustainability. **Sustainability**, 8(10), 1034, 2016. <https://doi.org/10.3390/su8101034>.

KHANNA, T.; DAS, M. Why Gender Matters in the Solution towards Safe Sanitation? Reflections from Rural India. **J. Glob. Public Health**, 11, 1185–1201, 2016.

KIRCHHERR, J., REIKE, D., HEKKERT, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. **Resources, Conservation & Recycling**, 127, 221–232, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.005>.

KONG, X., LI, M., XUE, S., HARTLEY, W., CHEN, C., WU, C., LI, X., LI, Y. Acid transformation of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, 324, 382–390, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.073>.

LEE, J. The Baseline Mass Transfer Coefficient: Water and Wastewater Aeration Systems. Cambridge Scholars Publishing, 2020.

LI, J., WU, B., ZHOU, T., CHAI, X. Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications. **Environmental Technology & Innovation**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.007>

LIU, L., HALL, G., CHAMPAGNE, P. Disinfection processes and mechanisms in wastewater stabilization ponds: a review. **Environmental Reviews**, V. 26, n. 4, 2018. <https://doi.org/10.1139/er-2018-0006>.

LIU, X., YUAN, L., YUAN Y., LIU S. Phosphorus Removal from Wastewater by Steel Slag Ceramsite Filter. **Nature Environment and Pollution Technology**, V. 18, p. 579-585, 2019. ISSN: 2395-3454.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Santa Catarina.

MANDAL, A. Characterization of gas-liquid parameters in a down-flow jet loop bubble column. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 27, n. 2, pp. 253 - 264, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200004>.

MASSOUD, M. A., TARHINI, A., NASR, J. Decentralized approaches to wastewater treatment and management: App, **Journal of Environmental Management**, V. 90, Issue 1, p. 652-659, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.07.001>.

MENAD, N. E., KANA, N., SERON, A., KANARI, N. New EAF Slag Characterization Methodology for Strategic Metal Recovery. **Materials**, , 14, 1513, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14061513>.

MENEZES, J. O. R. Produção de aço: responsabilidade corporativa e contribuições do capital social para o desenvolvimento regional. (Tese de doutorado), UFRJ, 2008.

METCALF & EDDY. Wastewater engineering: Treatment and Resource Recovery, Ed. 5, McGraw-Hill, 2014.

MIJTHAB, M., ANISIE, R., CRESPO, O. Mosan: Combining Circularity and Participatory Design to Address Sanitation in Low-Income Communities. **Circular Economy and Sustainability**, 3:1165–1191, 2021. <https://doi.org/10.1007/s43615-021-00118-w>.

MOHSENPOUR, S. F., HENNIGE, S., WILLOUGHBY, N., ADELOYE, A., GUTIERREZ, T. Integrating micro-algae into wastewater treatment: A review. **Science of The Total Environment**, V. 752, 15, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142168>.

MOLLE, P., LATUNE, R. L., RIEGEL, G., ESSER, D., MANGEOT, L. French vertical-flow constructed *wetland* design: adaptations for tropical climates. **Water Sci Technol**, 71(10):1516-23, 2015. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.133>.

MORALES-GARCÍA, M., RUBIO, M. A. G. Sustainability of an economy from the water-energy-food nexus perspective. **Environment, Development and Sustainability**, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02877-4>.

MULDER, K. Future Options for Sewage and Drainage Systems Three Scenarios for Transitions and Continuity. **Sustainability**, 11(5), 1383, 2019. <https://doi.org/10.3390/su11051383>.

NANCOLLAS, G. H. Kinetics of crystal growth from solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 3–4, 335–339, 1968. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90170-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(68)90170-X).

NELSON, S., DRABAREK, D., JENKINS, A., NEGIN, J., ABIMBOLA, S. How community participation in water and sanitation interventions impacts human health, WASH infrastructure and service longevity in low-income and middle-income countries: a realist review. **BMJ**, 11:e053320, 2021. <https://doi.org/10.1136/bmjopen-2021-053320>.

OBAIDEEN, K., SHEHATA, N., SAYED, E. T., ABDELKAREEM, M. A., MAHMOUD, M. S., OLABI, A. G. The role of wastewater treatment in achieving sustainable development goals (SDGs) and sustainability guideline. **Energy Nexus**, V. 7, 100112, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100112>.

PANSERA, M., SARKAR, S. Crafting Sustainable Development Solutions: Frugal Innovations of Grassroots Entrepreneurs. **Sustainability**, 8(1), 51, 2016. <https://doi.org/10.3390/su8010051>.

PARKINSON, J.; TAYLER, K. Decentralized wastewater management in peri-urban areas in low-income countries. *Environ. Urban.* 2003, 15, 75–90.

PEDROSA, R. A. A. Estudo da viabilidade técnica e econômica do uso de agregado de escória de aciaria em concreto betuminoso usinado a quente. (Dissertação de Mestrado), UFOP, 2010.

PETROV, O., IWASZCZUK, N., KHAREBAVA, T., BEJANIDZE, I., POHREBENNYK, V., NAKASHIDZE, N., PETROV, A. Neutralization of Industrial Water by Electrodialysis. **Membranes (Basel)**, 11(2): 101, 2021. <https://doi.org/10.3390/membranes11020101>.

QIN, J. J., OO, M. H., WAI, M. N., WONG, F. S. Effect of feed pH on an integrated membrane process for the reclamation of a combined rinse water from electroless nickel plating. **Journal of Membrane Science**. Pages 261-268, V. 217, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00141-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00141-8).

REYNOLDS JR, R. C. Principles of powder diffraction. In: REYNOLDS JR, R. C. *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., Cap.1, p.1-17. *Reviews in Mineralogy*, v.20, 1989.

RICART, S., RICO, A. M., AND RIBAS, A. Risk-Yuck factor nexus in reclaimed wastewater for irrigation: comparing farmers' attitudes and public perception. **Water**, 11:187, 2019. <https://doi.org/10.3390/w11020187>.

RISCH, E.; GUTIERREZ, O.; ROUX, P.; BOUTIN, C.; COROMINAS, L. Life cycle assessment of urban wastewater systems: Quantifying the relative contribution of sewer systems. *Water Res.* 2015, 77, 35–48.

RUTHVEN, D. M. “Principles of Adsorption and Adsorption Process”, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SAHU, O. P., CHAUDHARI, P. K. Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water. **J. Appl. Sci. Environ. Manage.** Vol. 17 (2) 241-257, 2013. <https://doi.org/10.4314/jasem.v17i2.8>.

SALAMANCA, M., PENÃ, M., HERNANDEZ, A., PRÁDANOS, P., PALACIO, L. Forward Osmosis Application for the Removal of Emerging Contaminants from Municipal Wastewater: A Review. **Membranes**, 13(7), 655, 2023. <https://doi.org/10.3390/membranes13070655>.

SCHAUER, L. A., RODGERS, K. M., RUDEL, R. A. Review of Organic Wastewater Compound Concentrations and Removal in Onsite Wastewater Treatment Systems. **Environ. Sci. Technol.**, 51, 7304–7317, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04778>.

SCHELLENBERG T, SUBRAMANIAN V, GANESHAN G, TOMPKINS D AND PRADEEP R Wastewater Discharge Standards in the Evolving Context of Urban Sustainability–The Case of India. **Front. Environ. Sci.** 8:30, 2020. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00030>.

SCHÖGGL, J. P., STUMPF, L., BAUMGARTNER, R. J. The narrative of sustainability and circular economy - A longitudinal review of two decades of research. **Resources, Conservation & Recycling**, 163, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105073>.

SHAHALAM, A. B., BIOUSS, A., AYOUB, G. M., ACRA, A. Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 95, p. 221-235, 1996. <https://doi.org/10.1023/A:1026486801551>.

SICILIANO, A.; LIMONTI, C.; CURCIO, G.M.; MOLINARI, R. Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. **Sustainability**, 12(18), 7538, 2020. <https://doi.org/10.3390/su12187538>.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais: Classificação e seleção de aços - 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 646p.

SNIATALA, B., KURNIAWAN, T. A., SOBOTKA, D., MAKINIA, J., OTHMAN, M. H. D. Macro-nutrients recovery from liquid waste as a sustainable resource for production of recovered mineral fertilizer: Uncovering alternative options to sustain global food security cost-effectively. **Science of The Total Environment**, V. 856, Part 2, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159283>.

SURI, A. PRATT, S. TEAR, C. WALKER, C. KINCAL, U. KAMBER, M. EL-GOMATI. Analysis and detection of low-energy electrons in scanning electron microscopes using a Bessel box electron energy analyser. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 241, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.02.002>.

SYLWAN, I.; THORIN, E. Removal of Heavy Metals during Primary Treatment of Municipal Wastewater and Possibilities of Enhanced Removal: A Review. **Water**, 13, 1121, 2021. <https://doi.org/10.3390/w13081121>.

TCHBANOGLOUS, G., STENSEL H. D., BURTON, F. L. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse”, 3 ed., revisado por George Tchobanoglous and Franklin L Burton. McGraw-Hill, 2006.

TOBIAS, R., O’KEEFE, M., KUNZLE, R., GEBAUER, H., GRUNDL, H., MORGENROTH, E., PRONK, W., LARSEN, T. A. Early testing of new sanitation technology for urban slums: The case of the Blue Diversion Toilet. **Science of The Total Environment**, 576, p. 264-272, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.057>.

TORRENS, A., VARGA, D. L., NDIAYE, A. K. FOLCH, M., COLY, A. Innovative Multistage Constructed *Wetland* for Municipal Wastewater Treatment and Reuse for Agriculture in Senegal. **Water**, 12(11), 3139, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12113139>.

TREIN, C. M., BANC, C., MACIEJEWSKI, K., MOTTA, A. M., GOURDON, R., MOLLE, P., GAUTIER, M., VOM SPERLING, M. French vertical flow treatment *wetlands* in a subtropical climate: Characterization of the organic deposit layer and comparison with systems in France. **Science of the Total Environment**, v. 742, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140608>.

TUCKER, L., MOORE, P., JONES, J. Too Little pH: How Freshwater Acidification Impacts the Abundance of Macrophytes Consumed by Rusty Crayfish. **Honors Projects**. 594, 2021. <https://scholarworks.bgsu.edu/honorsprojects/594>.

UDAETA, M. E. M., MEDEIROS, G. A. S., SILVA, V. O., GALVÃO, L. C. R. Basic and procedural requirements for energy potential from biogas of sewage treatment plants. **Journal of Environmental Management**, 236, 380–387, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.110>.

UNESCO - United Nations World Water Assessment Programme. The United Nations World Water Development Report 2014: Water and Energy, 2014. v. 1. Paris: UNESCO, 2014. p. 230.

VIANA, H. M. M., SILVA, T. N. FEW Nexus approach (water-energy-food nexus) to sustainable development through the UN SDGs. **Brazilian Journal of Management–ReA UFSM**. v. 16, n. 2, e2, 2023. <https://doi.org/10.5902/1983465970218>.

VON SPERLING, M.; SEZERINO, P.H. Dimensionamento de *wetlands* construídos no Brasil. Boletim *Wetlands* Brasil, Edição Especial, dezembro/2018. 65 p. ISSN 2359- 0548.

VOULVOULIS, N. Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, V. 2, p. 32-45, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.01.005>.

VU, M. T. NGUYEN, L. N., JOHIR, M. A. H. NGO, H. H., SKIDMORE, C., FONTANA, A., GALWAY, B., BUSTAMANTE, H., NGHIEM, L. D. Phosphorus removal from aqueous solution by steel making slag – Mechanisms and performance optimisation. **Journal of Cleaner Production**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124753>.

WANG, G., GAO, J., YANG, R., ZHANG, J., GUO, H., GAO, J. Preparation of sustainable non-combustion filler substrate from waterworks sludge/aluminum slag/ gypsum/silica/maifan stone for phosphorus immobilization in constructed *wetlands*. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 1, p. 153–163, 2019. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.258>.

WASEDA, Y., MATSUBARA, E., SHINODA, K. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. **Springer-Verlag**, Heidelberg, Germany, 310 p., 2011.

WEAR, S. L., ACUÑA, V., MCDONALD, R., FONT, C. Sewage pollution, declining ecosystem health, and cross-sector collaboration. **Biological Conservation**, V. 255, 109010, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2021.109010>.

WICHELS, D., DRECHSEL, P., QADIR, M. “Wastewater: economic asset in an urbanizing world,” in Wastewater, **Dordrecht: Springer**, 3–14, 2015.

YANG, L., WEI, J., QI, J., ZHANG, M. Effect of Sewage Treatment Plant Effluent on Water Quality of Zhangze Reservoir Based on EFDC Model. **Front. Environ. Sci.**, 21, V. 10, 2022. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.874502>.

YE, Y.; NGO, H.H.; GUO, W.; CHANG, S.W.; NGUYEN, D.D.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; LIANG, S. Nutrient recovery from wastewater: From technology to economy. **Bioresour. Technol.** Rep. 2020, 11, 100425. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100425>.

YI, H., XU, G., CHENG, H., WANG, J., WAN, Y., CHEN, H. An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environmental Sciences*. V. 16, p. 791-801, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.108>.

YILDIRIM, I. Z., PREZZI, M. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. **Advances in Civil Engineering**, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/463638>.

YUN, Y., ZHOU, X., LI, Z., UDDIN, S.M.N., BAI, X. Comparative research on phosphorus removal by pilotscale verticalflow constructed *wetlands* using steel slag and modified steel slag as substrates. **Water Science & Technology**, V. 71, p. 996–1003, 2015. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.059>.

ZHANG, L. LYU, T., VARGAS, C. A. R., ARIAS, C. A., CARVALHO, P. N., BRIX, H. New insights into the effects of support matrix on the removal of organic micro-pollutants and the microbial community in constructed *wetlands*. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 699–708, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.028>.

ZOLTEK, J. JR. Phosphorus removal by orthophosphate nucleation. Water Pollution Control Federation. V. 46, p. 2498-2520, 1974.

ZUO M, RENMAN G, GUSTAFSSON, J. P. KLYSUBUN, W. Dual slag filters for enhanced phosphorus removal from domestic wastewater: performance and mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, V. 25, p. 7391-7400, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0925-y>.

Capítulo 3

Tratamento de esgoto sanitário em um sistema composto por um *Wetland* francês seguido de um filtro reativo de escória de aciaria LD (BOF)

Remoção de nutrientes e desinfecção do esgoto sanitário utilizando um *wetland* francês combinado à um filtro reativo de escória de aciaria LD

RESUMO

O fósforo é oriundo das rochas fosfáticas que são fontes não renováveis e é um elemento crucial para a produção de alimentos. O fósforo presente no esgoto é oriundo dos produtos de limpeza e das excretas humanas. O seu descarte inadequado nos corpos d'água contribui para a poluição ambiental, causando grandes problemas como a eutrofização. Para enfrentar essa questão, têm sido empregadas tecnologias de tratamento, como os filtros de escória, que se destacam pela capacidade de remover o fósforo do esgoto de maneira eficiente e sustentável. Esses filtros ajudaram a mitigar a poluição proveniente do esgoto e oferecem uma solução promissora para reduzir os impactos ambientais associados à presença do fósforo nos corpos d'água contribuindo ainda para a preservação das rochas fosfáticas.

Foi avaliada a remoção de P total, $P-PO_4^{3-}$, NTK, $N-NH_4^+$, $DBO_{5,20}$, DQO, SST, turbidez e coliformes termotolerantes de uma ETE piloto constituída por um *wetlands* francês (1º estágio) e um filtro reativo de escória aciaria LD (BOF). A macrófita utilizada no *wetland* francês foi *Typha domingensis*, uma planta endêmica na região. A ETE piloto foi testada durante 350 dias, em uma estratégia operacional baseada no incremento paulatino das cargas hidráulica e orgânica. A taxa hidráulica superficial no *wetland* francês variou de $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ a $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ e o tempo de detenção hidráulica no FRE de 2,34 a 10,67 dias. Os resultados indicaram que, para a obtenção de valores de P total $< 1 \text{ mg/L}$, é necessária uma taxa de aplicação hidráulica superficial $\leq 0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ no *wetland* francês e um tempo de detenção hidráulico ≥ 3 dias no FRE. Sob tais condições operacionais, o sistema se mostrou muito eficiente na remoção de todos os parâmetros de qualidade estudados. A remoção dos coliformes termotolerantes presentes no efluente do *wetland* francês foi total, seguramente devido a intensa alcalinização da fase líquida no filtro reativo. O pH do efluente final se apresentou acima do valor limite ($\text{pH} \leq 9,0$) determinado pela Resolução CONAMA nº 430/2011 para o lançamento direto do esgoto tratado nos corpos d'água. Por tal motivo, foram pesquisados processos de neutralização através de acidificação e de aeração em coluna aerada. Ambos apresentaram o decaimento do pH satisfatório.

Palavras-chaves: remoção de fósforo, esgoto sanitário, *wetland* francês, escória de aciaria LD (BOF) e adsorção química.

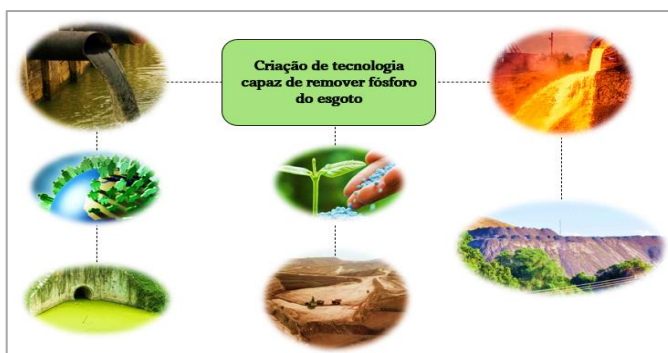


Figura 3.1: Resumo gráfico do capítulo 3.

Fonte: Autoria própria.

3.1. INTRODUÇÃO

Os elementos fósforo (P) e Nitrogênio (N) são macronutrientes essenciais para a vida dos organismos e são amplamente utilizados na fabricação dos fertilizantes agrícolas (Qaswar *et al.*, 2019). Não obstante, seus descartes indevidos na natureza são eficientes promotores da

eutrofização dos corpos d'água superficiais (Van Der Hoek, Duijff, Reinstra, 2018; Garcia, Pargament, 2015; Sengupta, Nawaz, Beaudry, 2015).

Sem dúvida alguma, a maior carga de nutrientes introduzida nos corpos d'água brasileiros atualmente provém do esgoto sanitário lançado em estado bruto ou parcialmente tratado (Ana, 2013). A carga média per capita de P excretada nas fezes e na urina de um ser humano adulto é de 1,2g/hab.d e a de nitrogênio de 9,5g/hab.d (Zancheta, 2007). A urina humana é a principal fonte de N no esgoto, sendo suas formas predominantes o nitrogênio orgânico e a amônia. Por outro lado, os detergentes podem ser responsáveis por até 50% da concentração de P total nele presente.

A recuperação dos nutrientes do esgoto para reutilizá-los como fertilizantes é uma alternativa que suscita grande interesse atualmente (Hukari, Hermann, Nättorp, 2016). Ambos os nutrientes (N e P) podem ser recuperados sob a forma de cristais de estruvita ou fosfato de amônio e magnésio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), ambos com potencial nutricional de culturas agrícolas igual ou superior a muitos produtos comerciais (Carey *et al.*, 2016). A hidroxiapatita (HAP) é mais solúvel em um ambiente mais ácido, o que faz com que seja propícia a ser utilizada na correção de acidez do solo (Castro *et al.*, 2016; Montalvo, McLaughlin, Degryse, 2015). A estruvita apresenta baixa solubilidade em água, mas também é altamente solúvel em soluções ácidas (Tansel, Lunn, Monje, 2018; Altinbas, Yangin, Ozturk, 2002; Ohlinger, Young, Schroeder, 1999).

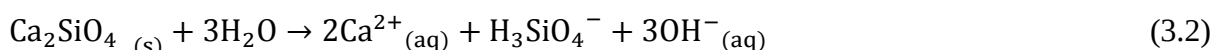
Novas tecnologias baseadas no conceito de economia circular transformam resíduos em insumos para a produção de novos produtos, opondo-se ao tradicional modelo linear de saneamento básico, dissipador dos recursos naturais. A tônica passa a ser a autorregeneração, em que o resíduo é tratado como matéria-prima (Simha & Ganesapillai, 2017; Von Sperling, 1995). Sob a ótica da recuperação de nutrientes do esgoto, as características destes dois produtos (hidroxiapatita e estruvita) são consideradas como muito importantes no desenvolvimento das novas configurações das ETEs (Ngatia & Taylor, 2019; Liu *et al.*, 2013). Além da economia circular, o saneamento inteligente também baseia-se no conceito NEXUS, que aborda a interdependência entre água, energia e nutrientes como insumos indissociáveis do desenvolvimento humano (Winker *et al.*, 2009).

A recuperação de nutrientes durante o tratamento do esgoto sanitário despertam interesse quando envolvem a precipitação química consorciada aos sistemas biológicos (Ge *et al.*, 2015). Nesse contexto, os *wetland* franceses apresentam-se como uma alternativa eficaz no tratamento do esgoto bruto, em que esse resíduo é lançado na superfície e escoado verticalmente no sentido descendente. Nesse processo os sólidos contidos no esgoto bruto ficam depositados na superfície do meio suporte, formando uma camada com elevada concentração de matéria orgânica. Essa camada de lodo influencia na transferência de oxigênio, na eficiência hidráulica e na atividade biológica do processo, além de estimular a remoção de nitrogênio (Trein *et al.*, 2020).

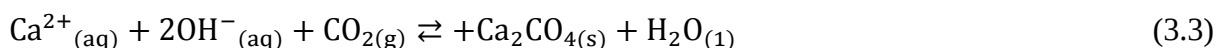
No entanto, os *wetlands* franceses de primeiro estágio normalmente apresentam eficiência limitada de remoção de fósforo e de nitrogênio do esgoto sanitário (Gong *et al.*, 2022; TAO *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021). Se este for um objetivo no tratamento, o emprego de uma etapa de pós-tratamento se faz necessária, o que pode ser assegurado por um filtro reativo. Um filtro reativo visa tratar contaminantes específicos, como nutrientes, metais pesados ou compostos

orgânicos e é composto por um leito reativo preenchido com um meio filtrante que promove as reações químicas necessárias para a remoção dos poluentes (Edgar *et al.*, 2022; Arshad & Hamdan, 2021; Claveau-Mallet, Seltani, Comeau, 2020; Claveau-Mallet, Boutet, Comeau, 2018; Blanco *et al.*, 2016; Barca *et al.*, 2014; Barca *et al.*, 2013).

Diversas pesquisas apresentam o uso da escória de aciaria LD (BOF) como fonte alternativa de Ca e Mg para a remoção do P presente em águas residuárias através da precipitação química. Esse é um importante coproduto da indústria siderúrgica e é considerado um material estratégico em diversas aplicações, por possuir em sua composição química os seguintes elementos: CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, FeO, MnO, S e P₂O₅. A presença em grande quantidade de CaO na escória LD favorece os processos de precipitação do P, o que a credencia como uma boa opção como material de enchimento de filtros reativos aplicados à desfosfatação (Wu *et al.*, 2021; Vu *et al.*, 2021; Claveau-Mallet, Seltani, Comeau, 2020; Claveau-Mallet, Boutet, Comeau, 2018; Claveau-Mallet *et al.*, 2017; Blanco *et al.*, 2016; Barca *et al.*, 2014; Barca *et al.*, 2013; Barca *et al.*, 2012). O efluente desse processo possui pH elevado (pH ≈ 12,5), devido a hidratação do óxido de cálcio (CaO) e do silicato de sódio (Ca₂SiO₄) contidos nas escórias metalúrgicas (Bove *et al.*, 2018). As Equações 3.1 e 3.2 descrevem esse efeito (Gomes *et al.*, 2017):



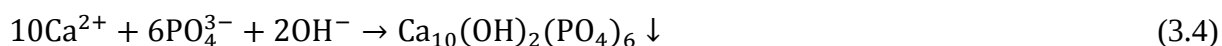
Quando o meio líquido alcalinizado entra em contato com a atmosfera, ocorre a precipitação de CaCO₃ (Equação 3.3):



Sob imersão no esgoto, os íons de cálcio (Ca²⁺) e íons de hidróxido (OH⁻) liberados reagem com o P, precipitando fosfato de cálcio sob condições supersaturadas (Barca *et al.*, 2012). A troca iônica entre o CaO e o grupo da hidroxila no meio líquido proporcionam a interação do PO₄⁻ com o Ca existente na superfície da escória, que precipita quando o pH da solução se situa entre 9 e 12 (Arshad & Hamdan, 2021).

Os possíveis cristais a serem formados nesse processo são: hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), fosfato octacálcico (Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O), fosfato dicálcico desidratado (CaHPO₄·2H₂O) e fosfato de cálcio amorfo (Ca₃(PO₄)₂) (Zuo *et al.*, 2018). Os fosfatos de cálcio (Ca-P) podem se apresentar por diversas fases, sendo elas influenciadas pela variação de relação Ca/P da solução (De Groot, 1998). Assim, os seguintes cristais podem ser formados: Brushita/fosfato de cálcio hidratado, Ca/P = 1, CaHPO₄·2H₂O; Monetita/Fosfato de cálcio anidro, Ca/P = 1, CaHPO₄; Fosfato octacálcico, Ca/P = 1.33, Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O; Fosfato tricálcico, Ca/P = 1.5, Ca₃(PO₄)₂; Fluorapatita, Ca/P = 1.67, Ca₁₀(PO₄)₆F₂; Hidroxiapatita, Ca/P = 1.67, Ca₅(PO₄)₃(OH) e Fosfato tetracálcico, Ca/P = 2, CaO·Ca₃(PO₄)₂.

Nos filtros reativos desfosfatadores, a cristalização de hidroxiapatita provoca uma deposição dos cristais sobre a superfície dos grãos de escória (Cichy *et al.*, 2019). A Equação 3.4 apresenta o processo de cristalização da HAP (Nancollas, 1968):



Os parâmetros aplicados na formação dos cristais interferem diretamente nas características cristalinas da hidroxiapatita (Legeros, 1991). Em temperatura ambiente, a hidroxiapatita encontra-se no sistema monoclínico ou hexagonal. A estrutura cristalina da hidroxiapatita no sistema monoclínico corresponde a um grupo espacial $P2_1/b$; $a = 9,4214(8) \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6,8814(7) \text{ \AA}$, enquanto no sistema hexagonal corresponde a um grupo espacial $P6_3/m$; possui as dimensões de sua célula unitária $a = b = 9.432 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$ (Hochrein, Kniep, Zahn, 2004).

O desempenho dos cristais reciclados como fertilizantes agrícolas depende exclusivamente das suas características cristalinas, como o tamanho do cristalito, dos seus índices cristalinos e da sua solubilidade. A minimização dos parâmetros de rede ocasiona a uma taxa de dissolução maior devido a diminuição do tamanho do cristalito, aumentando a área superficial do material e o contato do cristal com o meio líquido (Moura, 2012). Legeros (1991) afirma que a baixa cristalinidade aumenta a solubilidade ocasionada pela redução dos cristalitos ou pelo aumento da distorção do cristal.

Para Barca *et al.*, (2014), os fatores operacionais que afetam a eficiência de remoção do fósforo do esgoto nos filtros reativos de escória (FRE) são o pH do meio, o tempo de detenção hidráulica (TDH), a temperatura do sistema e a granulometria da escória utilizada. Outros autores relatam que o fator mais importante neste sentido é o pH, por atuar diretamente na dissolução dos componentes químicos da escória (Hussain *et al.*, 2015; Barca *et al.*, 2013). Valores elevados do pH na fase líquida dos FRE desfosfatadores também resultam na remoção de Nitrogênio e das bactérias presentes esgoto (Edgar *et al.*, 2022). A remoção de N ocorre por volatilização de NH_3 e pela precipitação de estruvita (Hussain *et al.*, 2015; Varkey *et al.*, 2013).

Por isso, quando se considera a necessidade de produção de efluentes tratados com alta qualidade em sistemas de esgotamento sanitário de pequeno porte, a associação em série de uma *wetland* francês com um filtro reativo de escória assume importância estratégica. Sabe-se que a produção de fluentes tratados com $\text{P} < 1,0 \text{ mg/L}$, $\text{N} < 10 \text{ mg/L}$ e coliformes termotolerantes $< 1.000 \text{ NMP/100 mL}$ requer o emprego de tecnologias sofisticadas, cujos os custos para os pequenos empreendimentos favoráveis (Edgar *et al.*, 2022; Barca *et al.*, 2014).

Todavia, valores de pH superiores à 9 do efluente de um FRE não atendem à Resolução CONAMA número 430/2011 (seção III Art. 21). Por isso, é necessário o acréscimo de uma etapa de neutralização química ao processo, podendo ser por acidificação química ou por aeração artificial (injeção de CO_2 no meio líquido) (Liu *et al.*, 2021; Bove *et al.*, 2018; Hussain *et al.*, 2015; Hussain *et al.*, 2014).

O objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho de um sistema de tratamento de esgoto sanitário composto por um *wetlands* francês (1º estágio) e por um filtro reativo de escória aciaria LD (BOF) (pós-tratamento). Foram estudadas duas alternativas para neutralizar o pH do efluente do FRE, sendo a primeira por aeração artificial e a segunda por neutralização ácida com ácidos comerciais (sulfúrico P.A./ACS, clorídrico 37% P.A./ACS e acético Glacial P.A.).

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Parque Experimental de Saneamento de Araçás em uma das Estações de Tratamento de Esgoto da CESAN, localizada no bairro Araçás, município de Vila

Velha, Estado do Espírito Santo (20°22'48"S; 40°19'31"W). A ETE piloto (*wetland* francês + filtro reativo de escória) foi composta pela associação em série dos seguintes componentes (Figura 3.2):

- uma estação elevatória de esgoto com volume total de 1000 litros, construída em fibra de vidro e duas bombas peristálticas;
- um *wetland* francês composto por dois módulos com seção quadrada, construídos em fibra de vidro;
- um painel elétrico composto por dois temporizadores, responsável pelo controle da alimentação do sistema através das bombas peristálticas;
- um filtro reativo de escória (FRE), construído em fibra de vidro;
- tubulações, conexões e registros esfera, todos de 75 mm e em PVC;
- um reservatório com volume total de 1000 litros, construído em fibra de vidro, usado no recebimento e no descarte do efluente do FRE.

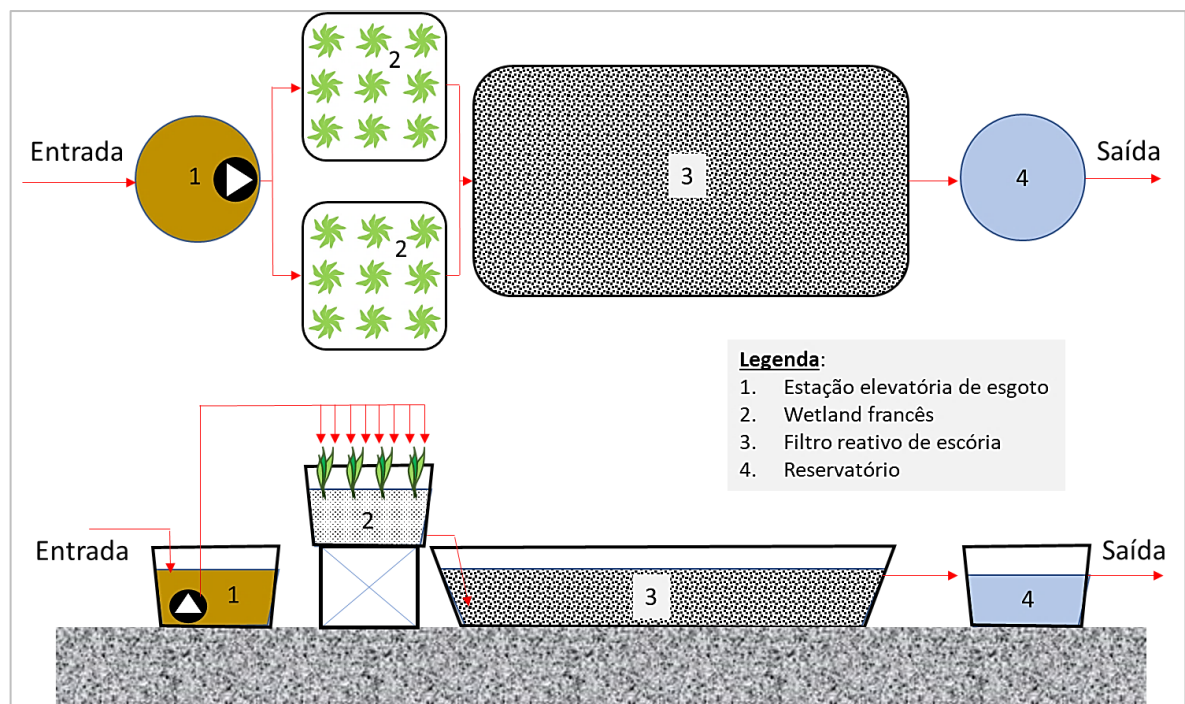


Figura 3.2 – Croqui da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

A Figura 3.3 apresenta a imagem Sistema completo da ETE piloto (*wetland* francês + FRE):

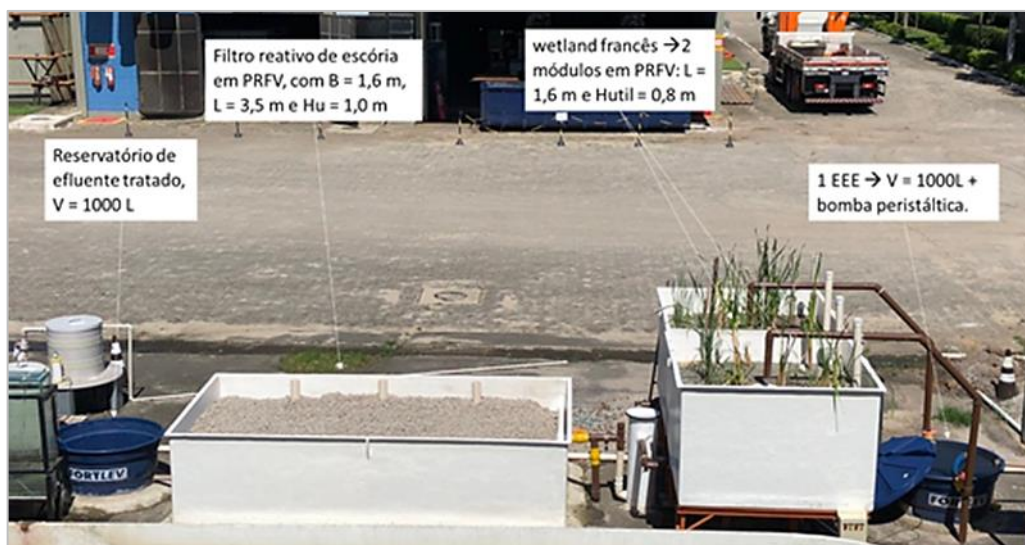


Figura 3.3: Sistema completo da ETE piloto (wetland francês + FRE).

Fonte: Autoria própria.

Estão apresentadas no Apêndice I as Figuras 3.46, 3.47, 3.48, 3.49, 3.50 e 3.51. Nelas estão os detalhes da montagem do FRE, a planta completa do sistema e um demonstrativo da turbidez de todos os pontos após 183 dias do início de funcionamento da ETE piloto.

3.2.1 Wetland francês

A principal função do wetland francês na ETE piloto foi a minimização da matéria orgânica e dos sólidos do esgoto sanitário. O sistema wetland francês foi construído em dois blocos idênticos, ambos com escoamento vertical, com dimensões 1,80 x 1,80 x 1,20m (comprimento x largura x altura). Ambos os reservatórios foram compostos por três camadas de brita de diferentes granulometrias, são elas: 1) camada de filtração (brita 0, dimensões de 2,36 a 12,5 mm); 2) camada de transição (brita 2, dimensões de 9,5 a 31,5 mm); e 3) camada de drenagem (brita 3, dimensões de 19 a 50 mm). A altura total do meio suporte, somando-se as três camadas descritas, foi de 0,90 m. Os dois módulos foram vegetados com mudas de *Typha domingensis*, de acordo com a metodologia descrita por Von Sperling & Sezerino, (2018).

A Figura 3.4 apresenta o corte de um dos módulos do wetland francês.

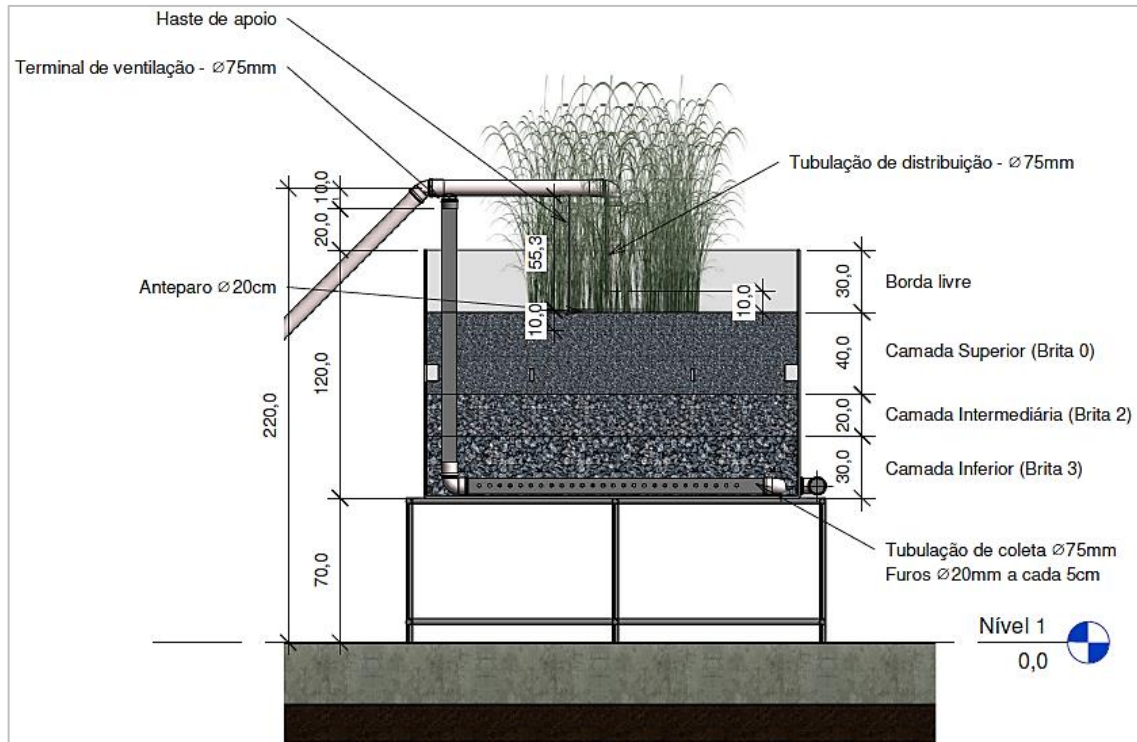


Figura 3.4: Corte de um dos módulos do *wetland* francês.
Fonte: Autoria própria.

O esgoto sanitário utilizado na pesquisa foi proveniente da saída do tratamento preliminar da ETE Araçás, composto por um gradeamento fino seguido de desarenação. Ele foi continuamente inserido na estação elevatória, onde havia duas bombas centrífugas responsáveis por direcionar o esgoto para cada módulo do *wetland* francês. Em ambos os módulos, o esgoto foi inserido na parte superior do meio suporte, em um ponto específico ao centro de cada compartimento onde foi instalada uma placa de dissipação de energia (para evitar a erosão do meio suporte). O líquido percolava da superfície do leito de brita até o fundo, onde foi instalada uma tubulação para drenar esse líquido para fora do sistema. O controle da carga hidráulica sobre os dois módulos do *wetland* francês foi realizado por meio de dois temporizadores automáticos reguláveis, acoplados ao comando das bombas centrífugas no painel elétrico. Os dois módulos do *wetland* francês funcionaram em formato alternado, com o objetivo de se assegurar a aeração do meio suporte e das raízes das macrófitas. O ciclo completo de funcionamento de cada módulo ocorreu com carregamento de esgoto durante 3,5 dias seguido de 3,5 dias de repouso.

O efluente do *wetland* francês seguiu continuamente para o FRE, onde ocorreu o seu pós-tratamento com vistas à desfosfatação e à desinfecção do esgoto sanitário.

3.2.2 Filtro reativo de escória (FRE)

A principal função do FRE na ETE piloto foi a realização da desfosfatação e da desinfecção do esgoto. O FRE foi instalado em uma posição à jusante do *wetland* francês com relação à linha d'água, sendo constituído por um compartimento horizontal preenchido de um meio granular, composto por escória de aciaria LD (BOF) com 4,0 x 2,0 x 0,80 m (comprimento x largura x altura do leito filtrante).

Pontos coletores das amostras foram instalados de 1 em 1 metro ao longo do FRE, cujo objetivo foi a avaliação periódica dos parâmetros e das suas variações ao longo do tratamento. As Figuras 3.5 e 3.6 apresentam os detalhes do projeto, sendo a vista superior do FRE e a vista frontal com o demonstrativo das tubulações de entrada e saída do esgoto.

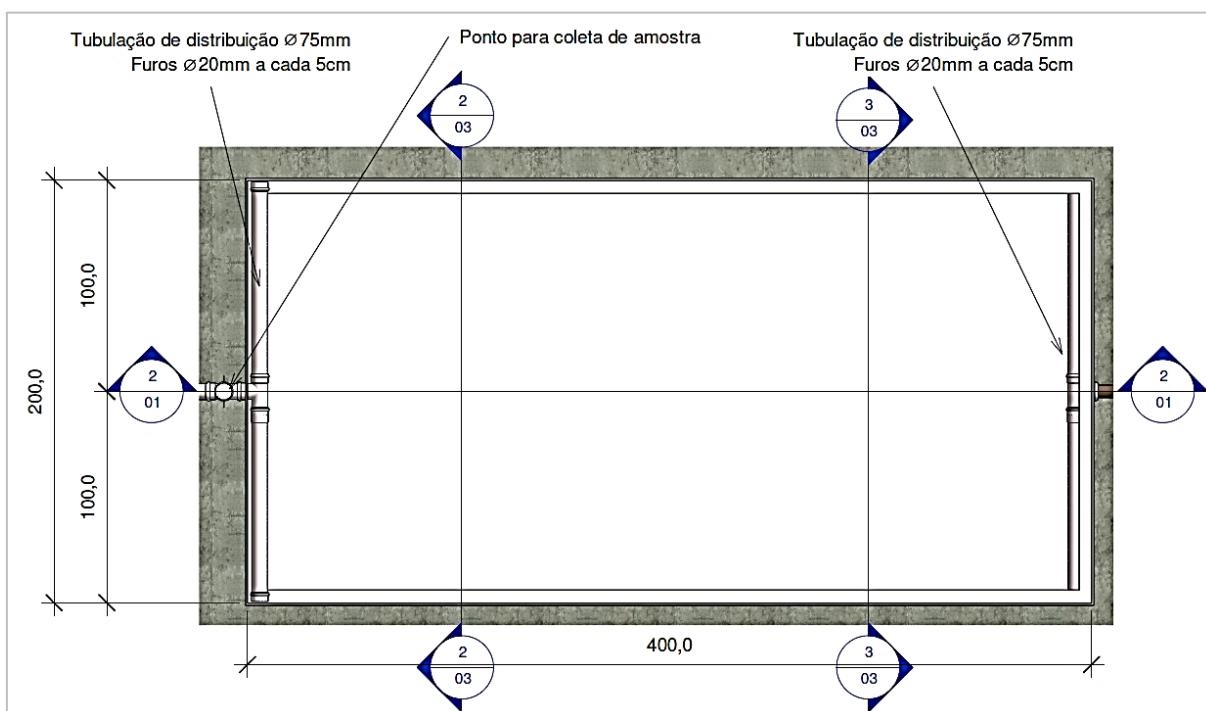


Figura 3.5: Croqui da vista superior do filtro reativo de escória.

Fonte: Autoria própria.

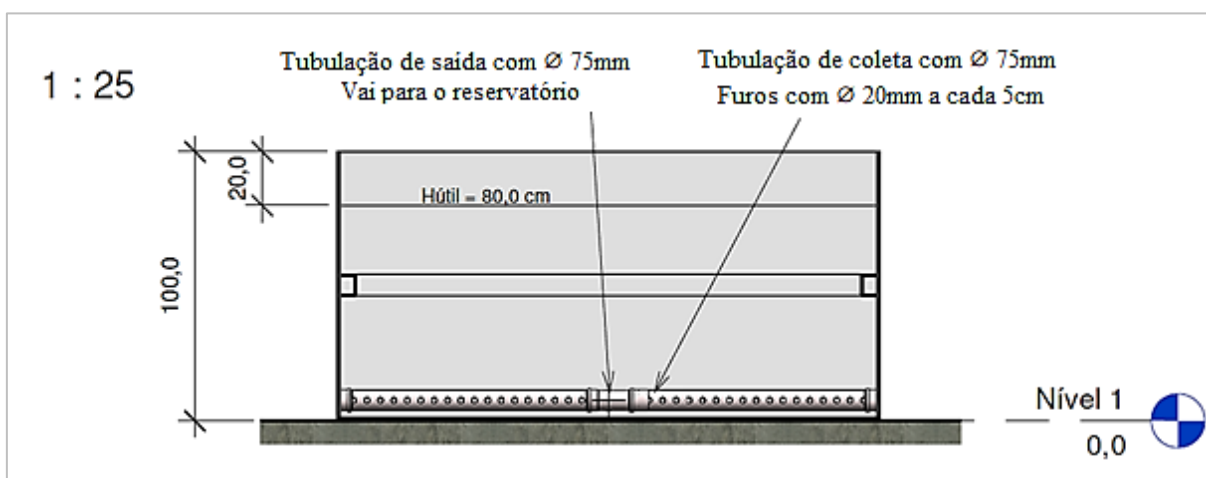


Figura 3.6: Vista frontal do filtro reativo de escória com o demonstrativo das tubulações de entrada e saída do esgoto.

Fonte: Autoria própria.

A escória de aciaria LD (BOF) utilizada no FRE foi disponibilizada pela empresa Arcelor Mittal na granulometria de 19 a 32mm. Foi calculada a densidade aparente deste material com base na seguinte metodologia. Um recipiente cilíndrico com volume conhecido (V_2) foi preenchido com uma porção de escória até alcançar a sua capacidade total, sendo essa massa pesada (M) em seguida. Posteriormente, foi colocada no recipiente água destilada até a capacidade total do recipiente, chamado de V_1 . A densidade (D) foi calculada conforme Dan-Asabe *et al.*, (2013) (Equação 3.5):

$$D_a = \frac{M}{V_2 - V_1} \quad (3.5)$$

Onde: M = massa (g), V_2 e V_1 são os volumes (cm^3) do recipiente e o inserido até a capacidade total do recipiente respectivamente.

Para a caracterização química, inicialmente a escória foi lavada com água potável e seca em seguida à 105°C por um período de 24 h (Barca *et al.*, 2014). A granulometria do material foi ajustada para a caracterização mineralógica, com a moagem tendo sido realizada no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção (LEMAC) da UFES (Universidade Federal do Espírito Santo). Para tanto, foram utilizados um britador de mandíbula, um moinho de mandíbula e moinho de argola. Antes de iniciar a moagem, o porta-amostra foi higienizado e seco em estufa para a eliminação das possíveis contaminações e da umidade.

3.2.3 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF)

A caracterização mineralógica da escória foi realizada através da difração de raios X (DRX). A medida foi realizada no equipamento da marca Shimadzu XRD-6000, do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos – UFES. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com ângulo inicial de 5° a 90° e passo de 0,02, tamanho da fenda (slit) de 0,5 e lentes divergentes. A identificação dos minerais foi realizada de acordo com outras pesquisas (Singh, Rekha, Surya, 2020; Yildirim & Prezzi, 2011; Blanco *et al.*, 2016).

Além do DRX sua composição elementar em formato de pó foi determinada usando a fluorescência de raios X (FRX), através de um espectrômetro Shimadzu (EDX-720).

3.2.4 Análise dos parâmetros físico-químicos

O monitoramento da ETE piloto foi realizado através de amostras simples coletadas na entrada, saída e nos pontos de coleta. A coleta foi realizada com frequência semanal desde o início da pesquisa. As amostras foram coletadas em frascos de vidro de cor âmbar, com volume de 1L, sendo conduzidas imediatamente ao laboratório de análises, sem nenhum tipo de preservação.

Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos da ETE piloto: pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade, turbidez, fósforo total, P-PO_4^{3-} , nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$), série de sólidos e coliformes termotolerantes. As análises ocorreram de acordo com as metodologias descritas no APHA, AWWA, WEF, (2017) e estão

apresentadas na Tabela 3.1. Utilizou-se a sonda portátil multiparâmetro modelo YSI 556 MPS, o turbidímetro digital portátil – KR2000 e o espectrofotômetro modelo Genesys 30 da empresa Thermo Scientific. Para a $DBO_{5,20}$ foi utilizado o OxiTop IS 12 WTW e o monitoramento do pH se deu através de um pHmetro modelo 238 da marca HOMIS. A análise de coliformes termotolerantes se deu através do método da contagem por placas petri (APHA, AWWA, WEF, 2017).

Tabela 3.1: Parâmetros avaliados e respectivos métodos analíticos utilizados na pesquisa.

Parâmetro Avaliado	Sigla	Unidade	Método Analítico
Potencial hidrogeniônico	pH		Potenciométrico
Temperatura		°C	Medição com termômetro
Condutividade		$\mu\text{S}/\text{cm}$	Eletrométrico
Salinidade		mg/L	Eletrométrico
Demanda Bioquímica de Oxigênio	DBO (5,20)	g/L	Respirométrico
Demanda Química de Oxigênio	DQO	mg/L	Colorimétrico/Refluxo Fechado
Sólidos Suspensos Totais	SST	mg/L	Desidratação
Sólidos Dissolvidos Totais	SDT	mg/L	Desidratação
Nitrogênio total Kjeldahl	N-NTK	mg/L	Semi-Micro Kjeldahl - Titulométrico
Nitrogênio amoniacal	N-NH ₄ ⁺	mg/L	Semi-Micro Kjeldahl - Titulométrico
Fósforo Total	P _{total}	mg/L	Método do Ácido Ascórbico
Fósforo Dissolvido	P-PO ₄ ³⁻	mg/L	Método do Ácido Ascórbico
Oxigênio dissolvido	OD	mg/L	Eletrométrico
Coliformes Termotolerantes		NMP/100mL	Meio de Cultura

Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Neutralização do efluente do FRE

A Figura 3.7 apresenta todas as etapas do processo da desfosfatação e desinfecção do esgoto tratado, desde a entrada na elevatória até a submissão dos experimentos de neutralização do pH. Duas alternativas capazes de neutralizar o pH do efluente do FRE foram estudadas. A primeira foi a neutralização por aeração artificial, na qual utilizou-se uma coluna de transferência de massa com alimentação em batelada. A aeração do efluente do FRE proporciona a sua carbonatação, através da reação entre o CO₂ do ar e a água que sai do FRE. Essa reação gera o ácido carbônico (H₂CO₃), que é um ácido fraco, que promove o decaimento do pH do efluente tratado.

A segunda foi um experimento de neutralização ácida ocorrido em jar test, em que foram utilizados ácidos comerciais (sulfúrico P.A./ACS, clorídrico 37% P.A./ACS, acético Glacial P.A) e um efluente ácido reciclado da indústria da galvanização de aço (cloreto ferroso). Foram testadas as concentrações desses ácidos entre 0,1 mol/L até 4 mol/L.

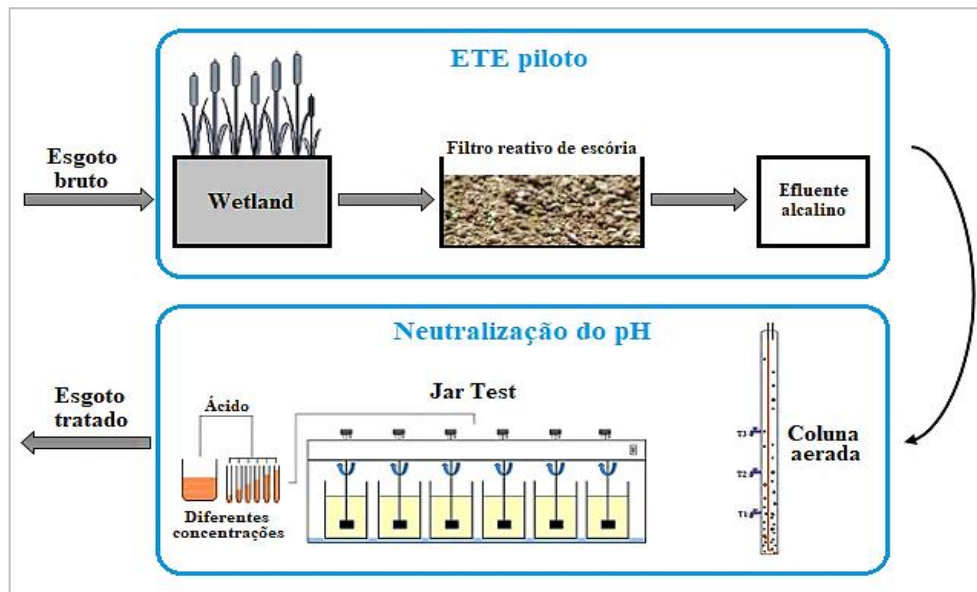


Figura 3.7: Processo completo do processo de desfosfatação e desinfecção do esgoto tratado.
Fonte: Autoria própria.

Neutralização via aeração por coluna (ar ambiente) – Foi construída uma coluna de transferência gás-líquido com as seguintes dimensões: tubo de PVC de 60 mm de diâmetro e altura total de 5,20 m, sendo a altura do líquido de 3 m. O tipo de difusor usado foi o de bolhas finas fabricado em pedra porosa, em formato cilíndrico, com 12 mm de diâmetro e 25 mm de altura. Este componente foi instalado mais próxima ao fundo da coluna, para proporcionar o máximo contato entre o gás e a água. Para a transmissão do ar utilizou-se mangueira de silicone com diâmetro interno de 4 mm e externo de 6mm. A coluna foi submetida a uma alimentação em batelada para a fase líquida e em modo contínuo para fase gasosa, dispondo de três pontos de amostragem ao longo de sua altura: 0,75 m (torneira 1), 1,5 m (torneira 2) e 2,25 m (torneira 3). O desenho do experimento está apresentado na Figura 3.8:

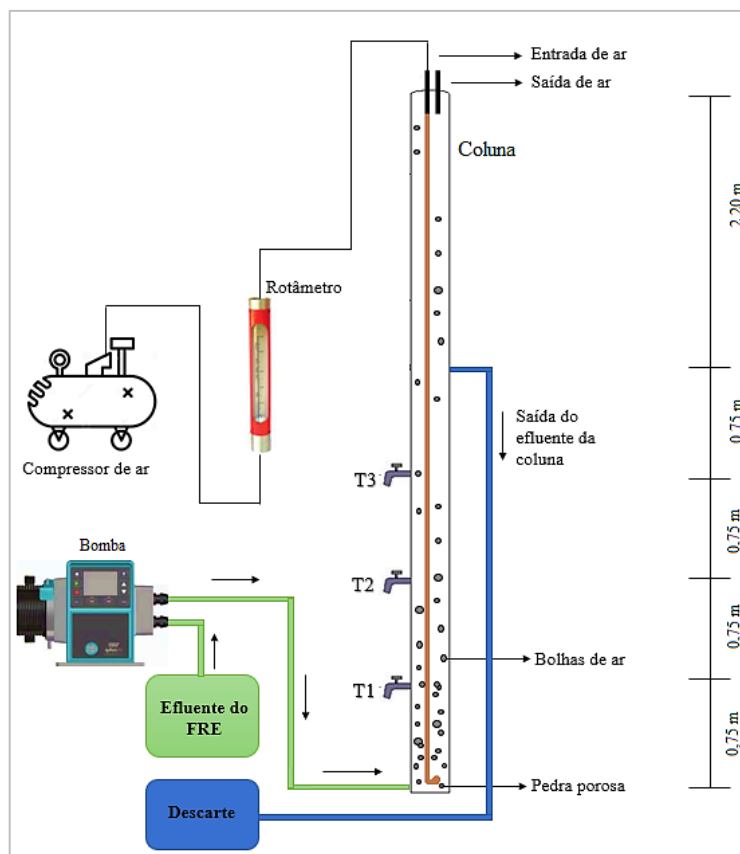


Figura 3.8: Configuração do sistema de neutralização através da coluna aerada.
Fonte: Autoria própria.

Após a coluna ter sido preenchida com o efluente do FRE, foi medido o pH da fase líquida em cada tomada de amostras (torneira) para, em seguida, se iniciar o borbulhamento de ar. As coletas de amostra para cada taxa de aplicação ocorreram durante 4 horas, com intervalos de 30 min entre si. As taxas de aplicação de ar foram de: $2,12 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$, $21,22 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$, $63,66 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$, $106,1 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$, $148,54 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$ e $190,98 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$.

A vazão de entrada do ar foi monitorada durante todo o experimento através de um Rotâmetro Blaster BL14. Para a inserção da fase gasosa na coluna de transferência foi usada uma bomba de vácuo/pressão, tipo rotor com paletas lubrificada à óleo da marca Fisatom, modelo 820, no modo de vazão de ar livre. Já para a inserção da fase líquida foi utilizada uma bomba peristáltica regulável modelo Qdos 30, da marca Watson Marlow.

Para efeito de monitoramento do processo, coletou-se aproximadamente 5 mL da fase líquida em cada tomada de amostra (torneira) ao longo da altura da coluna de transferência, evitando-se ao máximo a geração de turbulência. Para as medidas do pH foi utilizando um pHmetro portátil digital modelo 238 da marca HOMIS. Para cada taxa de aeração o eletrodo foi calibrado em 3 pontos usando padrões de pH 4, 7 e 10.

Acidificação com uso de jar test

Foram testados os seguintes ácidos na neutralização do efluente do FRE:

- Ácido sulfúrico P.A./ACS;
- Ácido clorídrico 37% P.A./ACS;
- Ácido acético Glacial P.A;
- Cloreto ferroso (efluente do processo de galvanização).

O objetivo do uso do cloreto ferroso foi comparar a aplicação de um material tido como resíduo industrial, cujo pH correspondeu à 0,863.

Os testes foram realizados em duplicata com um equipamento Jar test (Ethik Technology 218/LBD), composto por 6 jarros, cada um com volume útil de 1 litro, com velocidade de rotação dos agitadores controlável de até 100 RPM. As soluções de dosagem dos ácidos foram ajustadas para molaridades variando de 0,1 a 4,0 mol/L, sendo utilizado um volume de dosagem de 1 mL/L em cada jarro. Os testes de neutralização via ácidos tiveram tempo de duração de até 15 minutos, com amostras sendo coletadas nos intervalos de 5, 10 e 15 minutos. As medições do pH foram realizadas usando um pHmetro portátil digital modelo 238 da marca HOMIS. Para cada concentração (mol/L) aplicada, o eletrodo foi calibrado em 3 pontos usando-se padrões de pH 4, 7 e 10.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3.9 apresenta o difratograma de raios X da escória com as respectivas identificações dos minerais presentes.

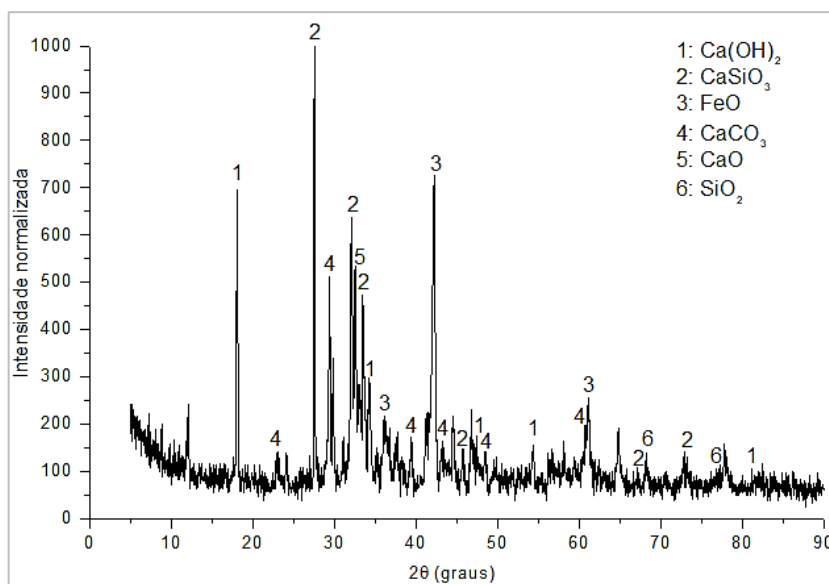


Figura 3.9: Difratograma de raios X da escória utilizada no experimento.

Fonte: Autoria própria.

Após a obtenção da escória em formato de pó, a sua composição elementar foi determinada usando a fluorescência de raios X (FRX), o espectrômetro utilizado foi o da marca Shimadzu, modelo EDX-720, pertencente ao laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade

Federal do Espírito Santo (UFES), onde foram utilizados os padrões de calibração interno do equipamento para a quantificação das medidas realizadas.

Foram comprovados seus altos teores de cálcio e de ferro, conforme os resultados apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição química (%) elementar da escória de aciaria LD (BOF) utilizada na pesquisa.

Ca	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	K	
48,891	35,514	8,647	4,611	0,778	0,658	0,274	
Sr	V	Ni	S	Nb	Cu	Mo	Zn
0,205	0,130	0,124	0,086	0,030	0,018	0,012	0,010

Fonte: Autoria própria.

3.3.1 *Wetland* francês

Conforme descrito anteriormente, a função principal do *wetland* francês na configuração estudada é remover SST, DQO e DBO do esgoto pré-tratado. Os dois módulos componentes do *wetland* francês funcionaram sem problemas de entupimento e de geração de odores ao longo de todo o período experimental.

O primeiro objetivo dos ensaios foi determinar o momento em que o processo entrou em regime permanente, o que foi realizado com base na leitura da turbidez do efluente tratado. Considerou-se que isso ocorreu por volta do 100º dia de ensaios, quando a turbidez do efluente atingiu valores constantemente próximos de 50 NUT. Foi justamente neste período da pesquisa que a formação superficial da camada de lodo sobre o meio suporte no *wetland* francês tornou-se visível, assim como o crescimento estável das macrófitas no processo.

A camada de lodo em um *wetland* francês é formada principalmente por matéria orgânica biodegradável que se acumula na superfície do leito ao longo do tempo. Essa matéria orgânica pode ser composta por detritos vegetais, restos de plantas, microrganismos mortos e outros materiais orgânicos presentes no efluente tratado pelo sistema (Sezerino & Pelissari, 2021).

À medida que o *wetland* francês opera e o efluente passa pelo processo de tratamento, parte dos compostos orgânicos é retida na camada superior do meio filtrante. Com o tempo, esses materiais se decompõem e se acumulam, formando o lodo. A formação da camada de lodo é um processo natural e essencial no funcionamento do *wetland*, pois permite a mineralização e hidrólise da matéria orgânica, transformando-a em compostos mais estáveis e menos poluentes. O lodo atua como um importante reservatório de nutrientes e substratos para os microorganismos que realizam o tratamento biológico no *wetland* (Khan *et al.*, 2022).

É importante fazer a gestão adequada do lodo acumulado, removendo-o periodicamente do *wetland* para evitar a sobrecarga do sistema e garantir sua eficiência ao longo do tempo. A frequência de remoção do lodo depende das características do *wetland*, da taxa de acumulação de matéria orgânica e do volume de efluente tratado (Langergraber *et al.*, 2021).

Segundo Von Sperling & Sezerino (2018), diversos parâmetros influenciam o dimensionamento de um *wetland* no estilo francês, sendo os principais: altura da camada

superior do meio filtrante, altura da camada intermediária, altura da camada de drenagem, altura da borda livre, quantidade de unidades em paralelo, inclinação das paredes ou taludes internos, granulometria das camadas (filtrante, transição e drenagem), taxa de aplicação hidráulica, número de ciclos de tratamento por dia, forma de distribuição do afluente, método de coleta do afluente, tipo de planta empregada, altura da camada de lodo e processo de remoção da camada de lodo.

Uma parte da camada que se forma na superfície do leito do *wetland* é constituída de lodo, predominantemente composto por matéria biodegradável, que com o passar do tempo é mineralizada e hidrolisada. Essa biodegradabilidade dos compostos ocorre devido à interação entre processos bioquímicos entre microorganismos e plantas durante o período de descanso de um ciclo de operação (Trein *et al.*, 2020).

As bactérias geralmente utilizam a formação de biofilme como estratégia para estabilizar e expandir suas populações. A matriz formada protege as células das condições estressantes do ambiente e facilita a absorção de nutrientes. As bactérias produzem diversas estruturas proteicas que são utilizadas para aderir e fixar-se em superfícies, desempenhando funções variadas de acordo com a espécie (Koczan *et al.*, 2011).

Em climas tropicais, a atividade microbiológica é favorecida devido às temperaturas mais elevadas, o que torna desnecessária uma semana completa para a estabilização da matéria orgânica depositada na superfície do leito. Isso permite uma alimentação alternada, sendo suficiente realizar a manutenção do sistema duas vezes por semana no primeiro estágio, utilizando apenas dois filtros (Dotro *et al.*, 2017).

Considerando apenas o período em regime permanente (a partir do 102º dia de operação), a taxa hidráulica superficial que produziu o melhor resultado de remoção de turbidez foi a de 0,4 m³/m².d em termos de estabilidade (Figura 3.10). Esta vem a ser exatamente a taxa recomendada por Von Sperling & Sezerino, (2018) para o dimensionamento de um *wetlands* francês de 1º estágio no Brasil. A eficiência do período referente à taxa de 0,3 m³/m².d foi um pouco melhor, porém, além de exigir maior área para tratar uma mesma vazão com relação à taxa de 0,4 m³/m².d, houve maior dispersão dos valores de turbidez no efluente tratado. A taxa hidráulica superficial de 0,8 m³/m².d também produziu um efluente tratado com turbidez próxima de 50 NTU, o que decorreu da turbidez menor no afluente do *wetlands* francês.

As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam a influência da taxa superficial sobre a eficiência do *wetlands* francês na remoção de turbidez.

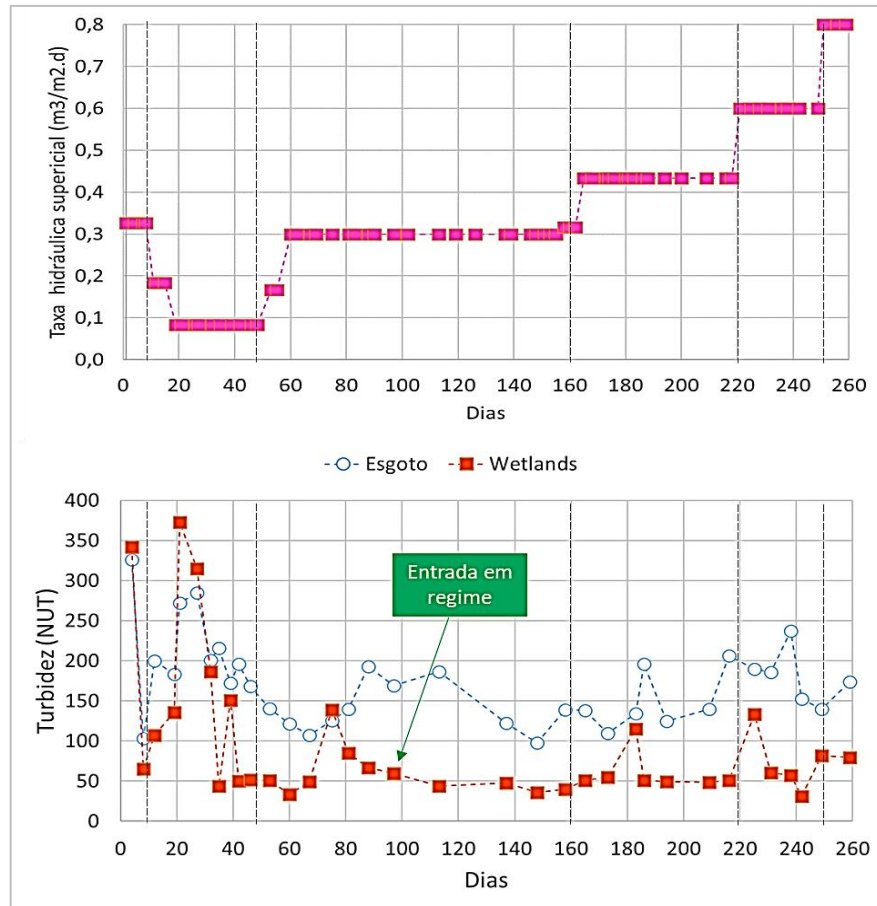


Figura 3.10: Série histórica das taxas hidráulicas superficiais e da turbidez do wetland francês.

Fonte: Autoria própria.

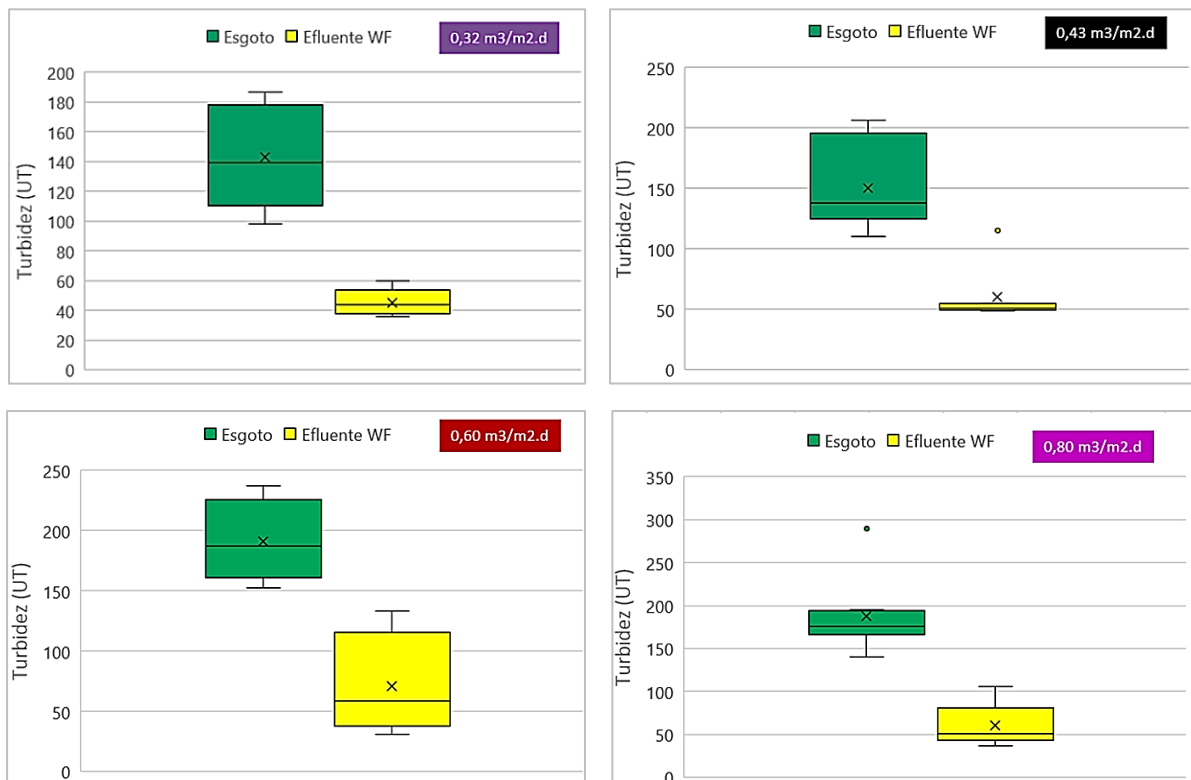


Figura 3.11: Influência da taxa superficial sobre a eficiência do wetlands francês na remoção de turbidez.

Fonte: Autoria própria.

A função precípua do *wetland* francês na configuração em estudo, cumpre relembrar, é de remover a maior parte dos SST e da matéria orgânica presentes no esgoto. O FRE cumpre a tarefa de realizar o pós-tratamento do efluente do WF, removendo complementarmente SST e matéria orgânica, bem como nitrogênio, fósforo e coliformes termotolerantes do efluente do *wetland* francês. Os valores constantes na Resolução CONAMA n° 430/2011 foram utilizados para avaliar a qualidade do efluente produzidos no *wetland* francês, conforme o extrato a seguir:

CONAMA n° 430/2011

Seção III - Das Condições e Padrões para Efluentes de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários

Art. 21. Para o lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários deverão ser obedecidas as seguintes condições e padrões específicos:

I - Condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 e 9;

d) Demanda Bioquímica de Oxigênio-DBO 5 dias, 20°C: máximo de 120 mg/L, sendo que este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO, ou mediante estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Nesse sentido, o *wetland* francês comportou-se de maneira equivalente aos reatores anaeróbios de alta taxa (Saleem *et al.*, 2022) na remoção de SST, DBO e DQO (Tabela 3.3). A remoção de SST sempre foi superior a 70% ao longo do período operacional em regime permanente, tendo sido observado o melhor desempenho no período sob taxa hidráulica superficial de 0,6 m³/m².d. Foi observado que a eficiência de remoção de SST melhorou do início para o fim do período de pesquisa, devido à paulatina formação da camada de lodos na superfície dos módulos do *wetlands*. Fenômeno semelhante foi observado por Khajah *et al.*, (2023) e Decezaro *et al.*, (2018).

A Figura 3.12 apresenta a variação do pH na entrada e na saída dos dois módulos do WF ao longo da pesquisa (WA = Módulo I e WB = Módulo II).

Tabela 3.3 – Estatística descritiva do desempenho do *wetland* francês na remoção de SST, DBO e DQO do esgoto sanitário.

SST (mg/L)	0,3 m ³ /m ² .d		0,4 m ³ /m ² .d		0,6 m ³ /m ² .d		0,8 m ³ /m ² .d	
	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF
n	12	12	11	11	12	12	11	11
Média	428	125	314	78	565	106	608	143
Mediana	446	128	299	62	576	103	622	149
Desvio padrão	129	47	233	53	58	9	249	18
Máximo	561	198	606	179	621	119	950	163
Mínimo	198	53	74	29	489	99	210	119
DBO (mg/L)	0,3 m ³ /m ² .d		0,4 m ³ /m ² .d		0,6 m ³ /m ² .d		0,8 m ³ /m ² .d	
	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF
Média	356	103	241	66	460	196	408	204
Mediana	375	92	220	63	460	210	400	205
Desvio padrão	129	60	93	23	20	34	38	64
Máximo	580	213	500	118	480	220	460	295
Mínimo	90	17	140	25	440	158	350	120
DQO (mg/L)	0,3 m ³ /m ² .d		0,4 m ³ /m ² .d		0,6 m ³ /m ² .d		0,8 m ³ /m ² .d	
	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF	Esgoto	Efluente WF
Média	317	77	393	239	521	189	740	302
Mediana	308	69	286	208	598	198	764	297
Desvio padrão	115	46	227	98	168	40	154	62
Máximo	440	137	814	399	642	242	940	424
Mínimo	214	34	227	131	235	147	486	230

Fonte: Autoria própria.

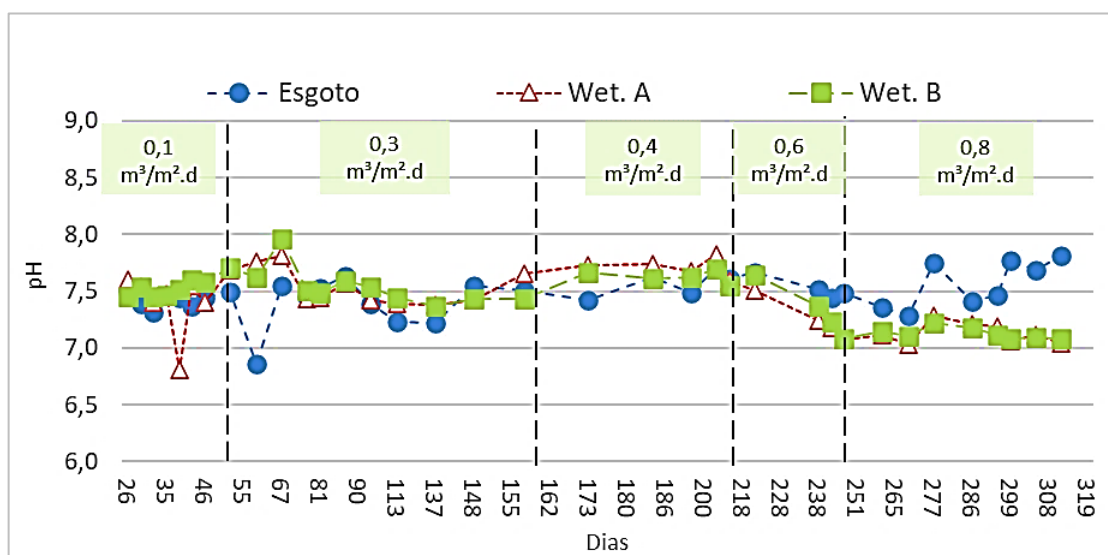


Figura 3.12: Variação do pH na entrada e na saída dos dois módulos do WF ao longo da pesquisa (WA = Módulo I e WB = Módulo II).

Fonte: Autoria própria.

A concentração média de SST no período sob a taxa hidráulica superficial (THS) de 0,4 m³/m².d foi de 78 mg/L, quando o WF apresentou uma eficiência média de remoção deste parâmetro de 75%. No mesmo período, a concentração média de DBO no efluente do WF foi

66 mg/L e a de DQO 208 mg/L. É importante ressaltar que os resultados laboratoriais de DQO foram questionados na ocasião, por serem muito diferentes dos valores obtidos de SST e DBO. Ajustes laboratoriais foram realizados em consequência durante esta etapa da pesquisa.

Em termos de carga orgânica volumétrica (CVa), os dois módulos do WF apresentaram uma eficiência de remoção de DQO em torno de 60%, com um desempenho um pouco superior do módulo I (Figura 3.13). Essa eficiência é compatível com as dos processos anaeróbios de alta taxa aplicados ao tratamento de esgoto, devendo ser salientado o fato de que estas se mantiveram até mesmo quando as cargas superaram $CVa = 0,8 \text{ KgDQO/m}^3.\text{d}$. logo, em termos de composição de sistemas de tratamento, tais resultados mostram que os WF podem substituir com vantagens os processos anaeróbios quando se pensa na complexidade operacional do conjunto. Além de prescindirem da remoção de areia no tratamento preliminar, os WF oferecem um simplicidade bem maior no gerenciamento do lodo. Obviamente, quando a seleção de processos atribui importância à compactidade ou à possibilidade de geração de biogás, os WF saem em desvantagem nesta comparação.

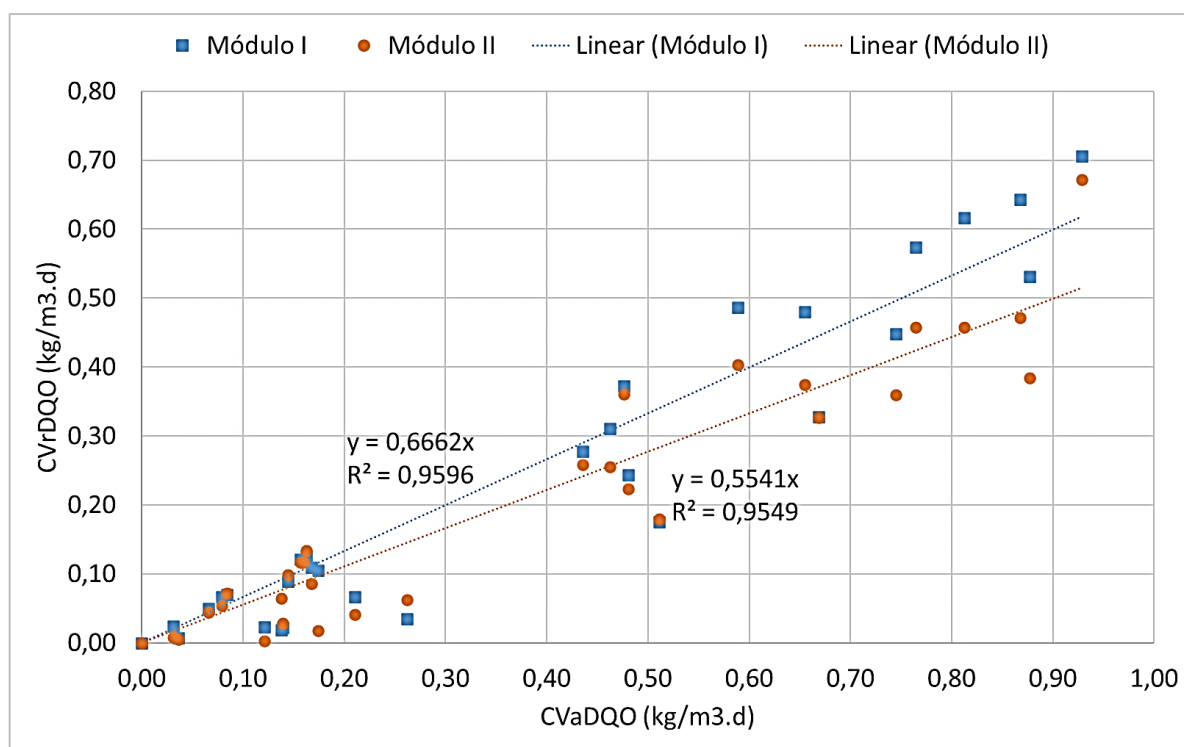


Figura 3.13 – Cargas volumétricas de DQO aplicadas e removidas nos dois módulos do WF.

Fonte: Autoria própria.

A remoção de nutrientes (N e P) foi pequena, com eficiências que não superaram 30%, o que já era esperado para um WF de primeiro estágio. Da mesma maneira, a eficiência de remoção de coliformes termotolerantes foi pequena, limitando-se à 1 unidade log em todas o período da pesquisa. Não obstante, a média de OD foi de 1,6 mg/L no efluente do módulo A e do WF e de 1,8 mg/L no módulo B, o que significa que a oxigenação do sistema foi eficiente. Os valores de pH no efluente tratados variaram na faixa de 6,8 a 7,4 ao longo de toda a pesquisa.

Assim, é possível se afirmar que o processo cumpriu corretamente a função de remover a maior parte da matéria orgânica e dos sólidos suspensos presentes no esgoto bruto afluente ao piloto, produzindo um efluente tratado com as seguintes concentrações médias sob $\text{THS} = 0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, $\text{SST} = 78 \text{ mg/L}$, $\text{DBO} = 63 \text{ mg/L}$ e $\text{pH} = 7,4$.

Com base na Tabela 3.3, ficou claro que o WF operando com taxas hidráulicas superficiais superiores a $0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ apresentou sensível perda de eficiência na remoção de DBO do esgoto bruto. Esta perda, no entanto, não foi observada na remoção de SST, porque o processo é um filtro eficiente na separação sólido – líquido. Logo, o desempenho do WF na condição operacional mais eficiente atendeu às exigências da Resolução CONAMA nº 430/2011 para o lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários.

- Aspectos operacionais e de manutenção do *wetland* francês

A macrófita selecionada adaptou-se bem às condições de cultivo com esgoto bruto, desenvolvendo-se de maneira saudável ao longo de toda a pesquisa (Figura 3.14). Durante o período de 240 dias, apenas uma poda na parte aérea das plantas foi realizada. Não houve registro de intumescimento das raízes e a condutividade hidráulica do meio suporte permaneceu adequada durante todo o período.

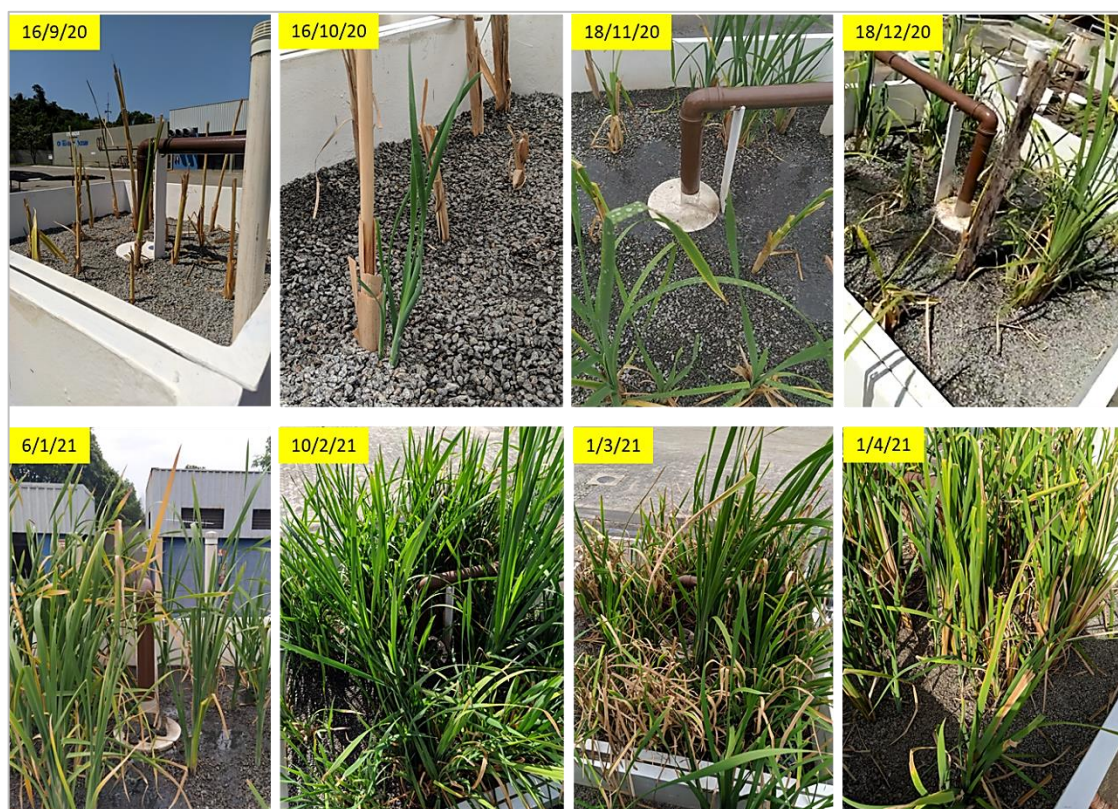


Figura 3.14 – Desenvolvimento das macrófitas no WF ao longo do experimento.
Fonte: Autoria própria.

Foi observada a formação mais consistente da camada colmatante (biofilme) sobre o meio granular por volta do quarto mês de operação, o que permitiu uma melhor distribuição hidráulica do afluente. Ao final desse período, iniciou-se a medição da altura da camada superficial de lodo com o uso de réguas graduadas instaladas em cinco diferentes pontos do

leito. As medições foram realizadas com frequência mensal e sempre durante o período de descanso de cada módulo.

Conforme descrito anteriormente, com a evolução crescente da camada de lodo em ambos os módulos do *wetland* francês, ocorreu uma tendência de minimização da concentração de sólidos suspensos no efluente tratado, ocorrência relacionada também ao crescimento das macrófitas e à sua estabilidade no sistema. Neste tipo de processo, a formação da camada de lodo é uma condição essencial para o bom desempenho dos *wetlands* franceses (Kania *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2015). A sua função principal é assegurar a correta distribuição da carga hidráulica afluyente ao processo, repartindo a vazão ao oferecer uma resistência ao escoamento e retendo SST do afluyente sobre todo o meio granular. A camada de lodo ali formada é rica em matéria orgânica e nutrientes, o que oferece condições nutricionais e de umidade essenciais para as plantas nos períodos de repouso.

Todavia, é importante destacar que a taxa de aplicação hidráulica superficial de $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ provocou uma colmatção do sistema, em que o lodo apresentou dificuldade de mineralização a tempo suficiente durante o descanso de cada módulo. Este é um problema operacional importante, porque, para que a água permeie pelo leito, é necessária a mineralização eficaz da matéria orgânica retida, o que provoca o fissuramento da camada do lodo (Khomenko *et al.*, 2019). Molle *et al.*, (2005), estudaram *wetland* franceses na Guiana Francesa, observaram que o crescimento da camada de lodo é mais lento em climas tropicais. Não obstante, eles afirmaram que a evolução temporal da espessura da camada de lodo não exerce influência significativa na capacidade hidráulica do processo e que o fenômeno determinante para isso é a desestruturação mecânica da camada colmatante provocada pela vegetação. Contrariamente, nesta pesquisa observou-se que a taxa de aplicação hidráulica superficial de $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ é muito elevada para que se assegure a eficiência hidráulica do *wetland* francês.

3.3.2 Filtro reativo de escória (FRE)

Conforme já foi descrito, a função principal do FRE no sistema de tratamento é realizar o polimento do efluente do *wetland* francês no tocante à remoção de SST e DBO, bem como de realizar a sua desfosfatação. Em função da sua grande capacidade de alcalinizar a fase líquida sob escoamento, o processo também atua na remoção de nitrogênio e de coliformes termotolerantes.

- Dinâmica da remoção de P no FRE

O FRE é constituído por um meio poroso no qual a fase líquida sob tratamento escoar horizontalmente. A remoção de P é realizada à medida que a água residuária escoar pelos vazios do meio granular e solubiliza o hidróxido de cálcio que compõe a escória LD. O resultado foi o aumento significativo do pH do líquido ao longo do percurso, o que impacta nas concentrações dos poluentes alvos já citados (Figura 3.15).

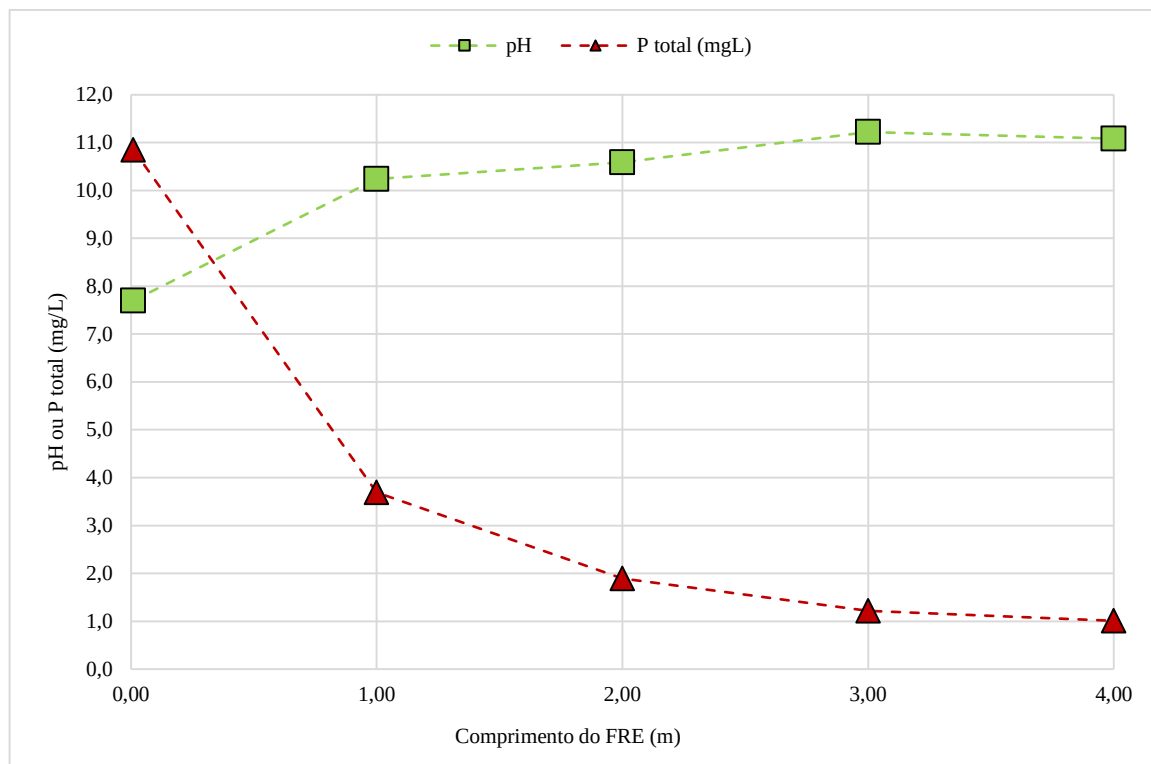


Figura 3.15 – Decaimento das concentrações de P ao longo do leito de escória do FRE - TDH = 3 dias (Entrada = 0,0 m; P1 = 1 m; P2 = 2 m; P3 = 4 m; Saída = 4 m).

Fonte: Autoria própria.

A remoção de P no FRE ocorre segundo uma cinética de primeira ordem, de acordo com a equação:

$$dC/dt = K.C \quad (3.6)$$

Em que: C = concentração de P em uma determinada distância no FRE (mg/L); t = tempo de percurso ao longo do FRE e K = constante de 1ª ordem (d⁻¹).

Integrando-se a equação acima nos limites entre Co e C, no intervalo de tempo entre to = 0 e t, obtém-se:

$$C = Co.e^{-K.t} \quad (3.7)$$

Na qual, Co = concentração de P no afluente ao FRE.

Este modelo foi modificado por Kadlec e Knight (1996) com a introdução do parâmetro C*, conforme se segue:

$$(C - Co) / (Co - C^*) = e^{(-K.t)} \quad (3.8)$$

Em que C* (em mg/L) é a concentração residual de P, sendo a menor concentração passível de ser atingida no efluente tratado.

O tempo de percurso “t”, que vem a ser o tempo de detenção hidráulica nas diferentes porções do FRE, pode ser calculado através da equação:

$$t = V \times \epsilon / Q \quad (3.9)$$

Onde V = volume aparente do meio granular no FRE (m^3); ε = porosidade do meio granular e Q = vazão média de alimentação do FRE (m^3/d).

Tendo em vista que a taxa de adsorção de P na escória tende a diminuir com o tempo (Barca, 2012), o valor de K tende a diminuir com o avanço do tempo de operação do FRE. O limite máximo de adsorção da escória, que vem a ser a sua saturação com P, é o principal parâmetro para se estimar a viabilidade operacional de um FRE (Drizo *et al.*, 2008). No entanto, este é um processo lento, que depende das variáveis como a carga de P aplicada, as características da escória utilizada, as características físico-químicas da água residuária, dentre outras. Shilton *et al.*, (2013) estimou a saturação de um FRE com P em um período de 5 anos de operação, para uma taxa de adsorção de 1,26 mgP/Kg de escória LD. Barca (2012), trabalhando com um FRE desfosfatador, calculou a taxa de adsorção a nível de saturação em 0,62 mgP/Kg de escória LD, prevendo uma viabilidade operacional do processo de 7 anos.

Uma vez que o período operacional do FRE desta pesquisa foi inferior a uma ano, não foi possível se avaliar o nível de saturação da escória LD utilizada no tratamento. O comportamento do processo sob estresse operacional, ao longo de toda a pesquisa foram testadas e as condições hidráulicas estão apresentadas na Figura 3.16.

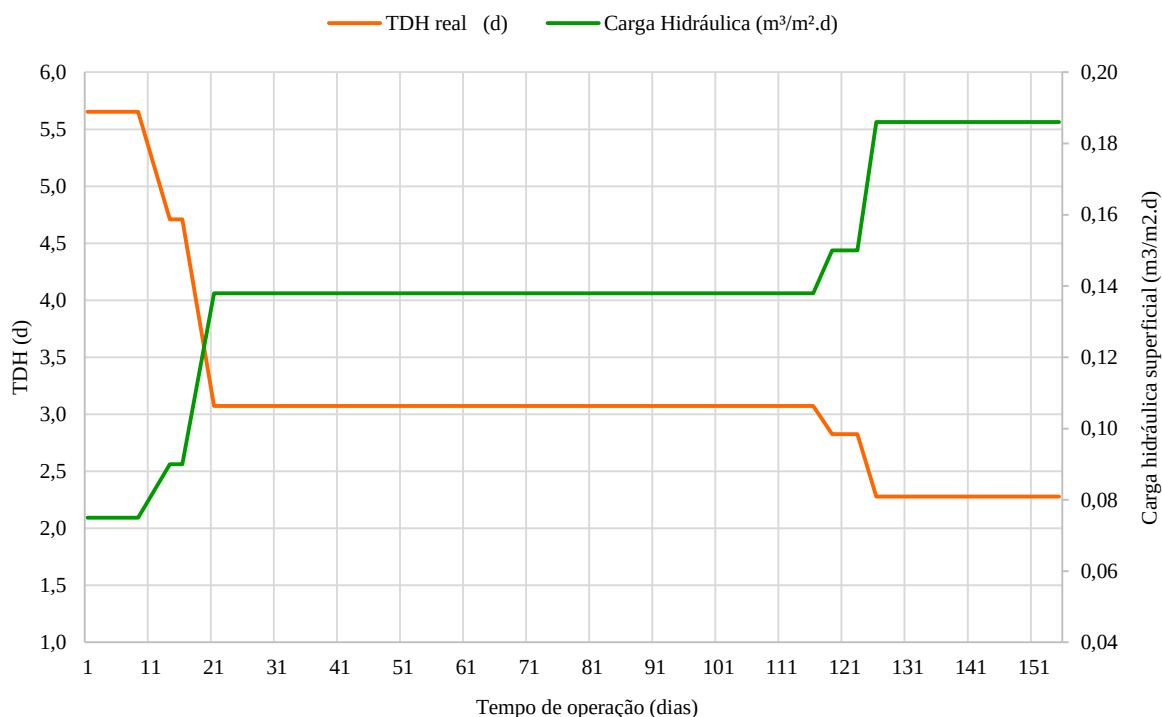


Figura 3.16: Série histórica das vazões diárias ($\frac{\text{m}^3}{\text{d}}$), TDH (d) e carga hidráulica ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$) aplicadas no FRE. Fonte: Autoria própria.

A influência do TDH sobre o aumento do pH da fase líquida é direta e muito intensa. Em todas as etapas da pesquisa o pH superou 9,5 logo na porção inicial do FRE, mesmo na condição hidráulica mais rigorosa em que o TDH foi inferior a 1,0 h. Nos TDHs entre 1,0 e 2,0 h o pH superou 10,0 e nos TDHs superiores a 3,0 h o pH foi consistentemente maior do que 10,5. Ressalta-se que o pH do efluente do WF se situou sempre entre 7,5 e 8,0.

Outra observação importante é que os maiores pHs observados para um mesmo TDH foram obtidos nas etapas com as menores cargas hidráulicas. Tomando-se como referência o TDH de 2,4 h na Figura 3.17, percebe-se que o pH ficou entre 10,0 e 10,5 na porção até 2,0 m de extensão do FRE, entre 10,2 e 11,0 na porção até 3,0 m e entre 11,2 e 11,5 na porção até 4,0 m. É fato que, para um mesmo TDH, as cargas hidráulicas menores resultam em um contato da fase líquida com um volume maior de escória. Em decorrência disso, quanto maior o tempo de contato com o meio granular, maior será a liberação do OH^- para a fase líquida através da dissolução do CaO (Barca *et al.*, 2013). A Equação 3.10 expressa esse efeito:



Portanto, o TDH no FRE se mostrou um fator de influência maior sobre o pH do que a turbulência decorrente da velocidade de escoamento no interior do meio granular. Claveau-Mallet *et al.*, (2012) desenvolveram um modelo matemático capaz de estimar o tempo em que o pH do efluente estará acima de um valor crítico como 10,5 durante o processo de saturação do meio granular. A Equação 3.11 apresenta as variáveis que compõem este modelo:

$$\text{pH}_{\text{efluente}}(t) = f(k, \text{HRT}_V, F_c) \quad (3.11)$$

Onde: k é a constante cinética de dissolução da escória (depende do tipo de escória, da composição do afluente e do TDH), HRT_V é o volume vazio inicial teórico e tem um valor constante, F_c é o fator de acúmulo dos cristais (inserido na expressão matemática para considerar o volume ocupado pelos cristais e pelos vazios). Para F_c zero, considera-se o volume completamente preenchido com cristais e F_c igual a um, quando todo o volume está disponível. Os autores destacam que o fator F_c depende exclusivamente da composição do afluente, da geometria do filtro e do TDH aplicado. Vu *et al.*, 2021 descrevem que o mecanismo de adsorção na escória contida em um FRE acontece nas condições de pH neutro e ligeiramente ácido (pH 5-7). Porém o mecanismo de precipitação química ocorre em condições alcalinas (pH 9-12), que é favorecido pela alta concentração de Ca na escória. Para eles, o principal mecanismo de remoção de P em filtros reativos de escória durante o estágio inicial é a adsorção. Já a precipitação química ocorre a partir da liberação de Ca na água, em concentrações suficientes para formar os precipitados de Ca-P.

Li *et al.*, (2018) confirmam que a liberação do Ca favorece o aumento do pH e que a escória de aço granulada é um adsorvente eficaz para a remoção de metais catiônicos divalentes do esgoto, como Cd, Cu, Pb, Ni e Zn. Ademais, Barca *et al.*, (2014) relatam que os materiais com maior superfície específica propiciam uma maior dissolução de óxido de cálcio e, conseqüentemente, melhor desempenho de remoção de P.

A Figura 3.17 apresenta a influência do tempo de detenção hidráulica sobre o pH da fase líquida em diferentes porções do FRE.

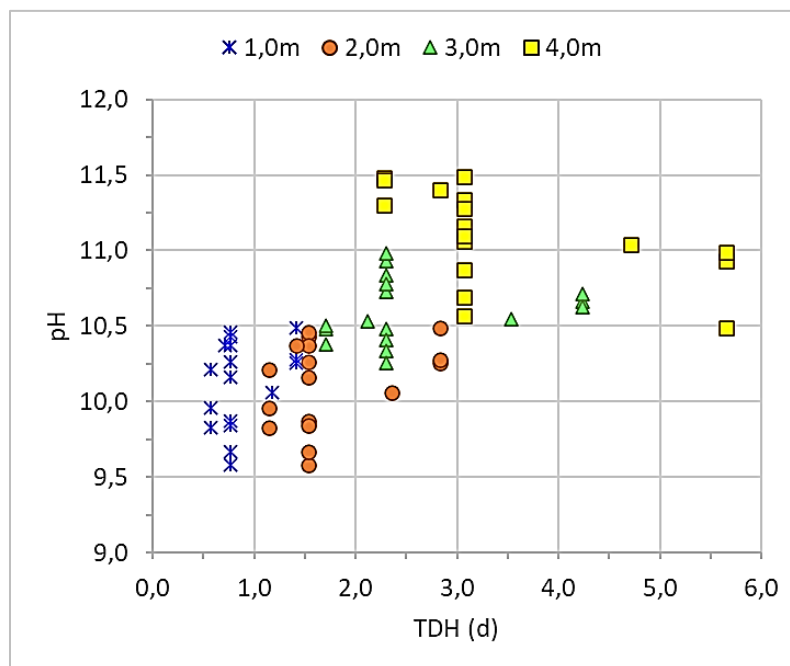


Figura 3.17 – Influência do tempo de detenção hidráulica sobre o pH da fase líquida em diferentes porções do FRE.

Fonte: Autoria própria.

A influência do pH da fase líquida na remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal no FRE é evidente, sobretudo quando o pH superou 10,5 (Figuras 3.18 e 3.19).

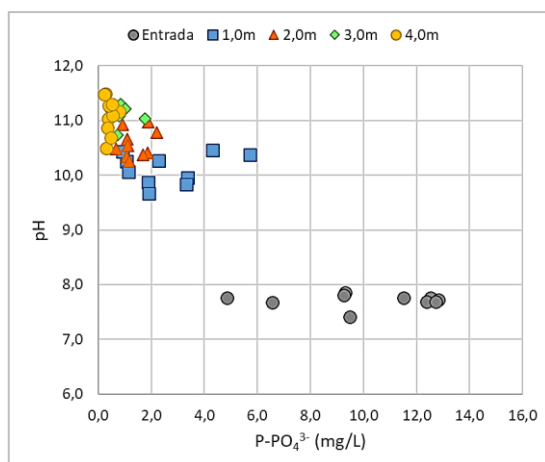


Figura 3.18 – Efeito do pH sobre a remoção de P da fase líquida no FRE.

Fonte: Autoria própria.

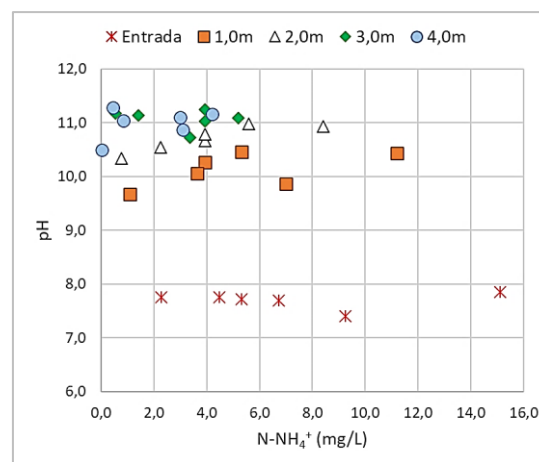


Figura 3.19 – Efeito do pH sobre a remoção de N-NH₄⁺ da fase líquida no FRE.

Fonte: Autoria própria.

Resultados de P total inferiores a 1,0 mgP/L foram obtidos de maneira consistente quando o pH da fase líquida superou 10,5. Quando o pH variou entre 10,0 e 10,5, as concentrações de P total na fase líquida do FRE variaram entre 0,5 e 2,2 mgP/L, o que é incompatível com o padrão de

1,0 mgP/L citado por instrumentos regulatórios que visam proteger os corpos d'água lânticos da eutrofização.

A influência do pH também é notável da remoção de N-NH_4^+ do efluente do WF (Figura 3.19). Uma remoção mais efetiva, com concentrações finais variando entre 0,0 e 5,0 mg N-NH_4^+ /L, só foram possíveis quando o pH superou 10,5, o que só ocorreu quando o TDH no FRE superou 3,0 d (Figura 3.20).

Chen, (2021) realizou um estudo com o uso de escória de aço em um processo MSL (*multi-soil-layering*), onde foi avaliada a remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal de esgoto doméstico. Nesse experimento os autores constataram que tanto o Fe quanto o Ca tiveram importante contribuição para na remoção de NH_3 , com eficiências variando de 7% a 84%. Estudos anteriores demonstraram a eficiência na remoção de matéria orgânica e nitrogênio do esgoto com a utilização de biochar, que é um material composto por Ca (Dalahmeh, 2016; Niwagaba *et al.*, 2014; Berger, 2012). Nesses trabalhos foram alcançados valores de eficiência similares aos valores encontrados nesta pesquisa.

- Cinética de remoção de P e N no FRE

Conforme descrito anteriormente, e ilustrado na Figura 3.20, a remoção de P no FRE depende da influência que o TDH exerce sobre o pH da fase líquida do processo. Para efeito de ajuste do modelo descrito pela Equação 3.8 aos dados experimentais, as concentrações de fósforo foram normalizadas, dividindo-se as concentrações verificadas em cada ponto de amostragem pela concentração na entrada do FRE em cada data específica de coleta. Os resultados obtidos foram expressos na forma de C/Co , construindo-se na sequência o gráfico que relaciona o tempo de detenção hidráulica com C/Co (Figura 3.20). As equações obtidas estão ali apresentadas também.

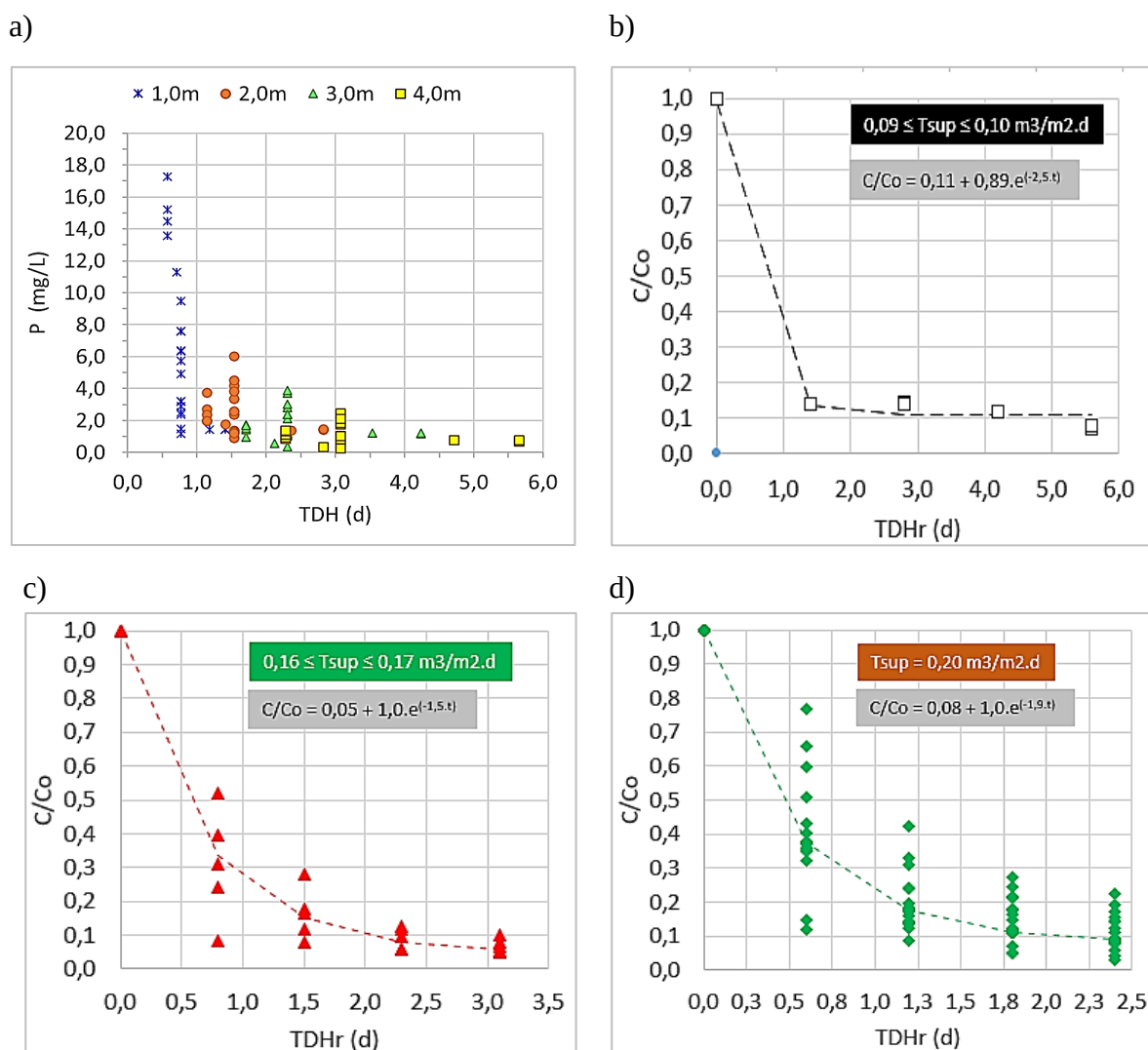


Figura 3.20 – Concentração relativa (C/Co) de Fósforo no efluente em função do tempo de detenção hidráulica (TDHr) no FRE.

Fonte: Autoria própria.

O aumento da carga hidráulica provocou o aumento da dispersão das concentrações de P ao longo do processo. Esse aumento tem relação direta com a diminuição do tempo de contato do esgoto com o meio granular no sistema (TDH). Em que pese essa observação, constata-se que a concentração equivalente a 10% da concentração inicial ($C/Co = 0,1$) foi atingida na fase líquida do FRE quando o TDH ultrapassou 2,0 dias nas três condições de carga hidráulica testadas (Figuras b, c e d). Como a concentração de P no afluente do FRE situou-se sempre em torno de 10 mg/L, é possível afirmar que o padrão de 1 mgP/L no efluente tratado será atingido com $TDH > 2,0$ dias. No entanto, os experimentos com taxa superficial = 0,2 m³/m².d resultaram em importante dispersão das concentrações de P no efluente produzido com este TDH. A análise conjunta de todos os resultados obtidos durante toda a pesquisa indica que a partir de um TDH = 3,0 dias o padrão de 1,0 mgP/L passou a ser obtido de maneira mais estável (Figura 3.21). O modelo ajustado ao conjunto de dados obtidos, indistintamente das condições operacionais testadas, é apresentado na Figura 3.21.

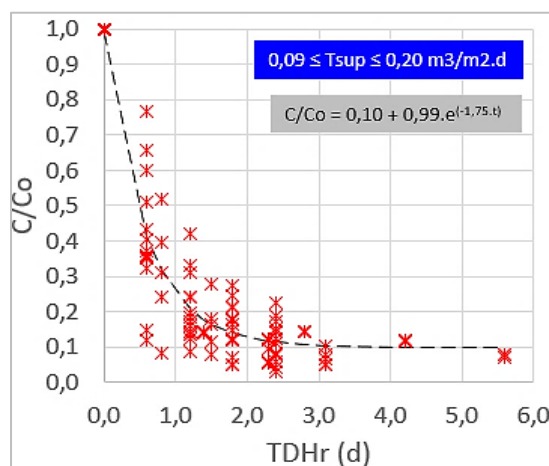


Figura 3.21: Equação derivada de uma cinética de primeira ordem aos dados experimentais.
Fonte: Autoria própria.

Barca, (2012) fez o monitoramento da concentração de fósforo total de um filtro reativo de escória durante um período de um ano. O objetivo foi de determinar a taxa de remoção e sua evolução do longo do tempo. Esses dados também foram modelados pela equação de Kadlec & Knight, 1996. Segundo o autor esse modelo matemático descreveu bem a cinética de remoção de fósforo total e observou-se que a temperatura afetou a cinética de remoção de P, provavelmente porque a solubilidade de vários fosfatos de cálcio diminui com o aumento da temperatura, favorecendo assim a precipitação e aumentando a taxa de precipitação do fosfato de cálcio (Ferreira *et al.*, 2003).

3.3.3 Desempenho do conjunto WF + FRE ao longo do tempo

- Variação do pH

Em termos de qualidade do efluente final, a série histórica de pH comprova que a alcalinização provocada pelo FRE é excessiva e incompatível com os requisitos da CONAMA nº 430/2011 para o lançamento irrestrito do efluente da ETE piloto (Figura 3.22 e 3.23). Os valores de pH se mantiveram próximos da neutralidade no esgoto bruto e nos efluentes dos dois módulos do WF (Figura 3.23). Tal como discutido anteriormente, sabe-se que o contato do líquido com o meio granular provoca a liberação do OH^- através da dissolução do CaO da escória. Da mesma forma que os observados na presente pesquisa, os experimentos realizados por Barca *et al.*, (2013) indicaram que o aumento do pH da fase líquida é proporcional ao aumento do TDH no FRE. Por isso, esses autores sugeriram como estratégia de controle do pH do efluente tratado a manutenção do TDH entre 2,5 e 3,0 dias no FRE. Os resultados desta pesquisa não corroboram esta afirmativa, uma vez que valores de pH superiores a 10,0 foram observados com TDHs pouco superiores a 1,0 dia. Logo na primeira porção do leito do FRE, situado a 1,0 m da entrada do processo do FRE, constata-se uma ampla faixa de variação do pH no efluente, com muitos resultados superando o limite máximo da Resolução CONAMA nº 430 (pH = 9,0).

Portanto, o efluente do sistema WF + FRE desta pesquisa exige uma etapa de neutralização para efeito de lançamento final, o que pode ser realizado com o emprego dos processos de aeração artificial ou de acidificação química (Benzing *et al.*, 2020). Filtros alcalinos reativos como tratamento terciário (alimentados com efluente secundário) foram avaliados em outros estudos. Filtros de escória foram testados como unidades terciárias seguindo um leito aerado (Kõiv *et al.*, 2016) ou *wetlands* (Barca *et al.*, 2013). Os estudos anteriores se concentram na eficiência da remoção de fósforo e na longevidade do filtro, pouca atenção foi dada ao projeto do processo de neutralização de efluentes com pH alto.

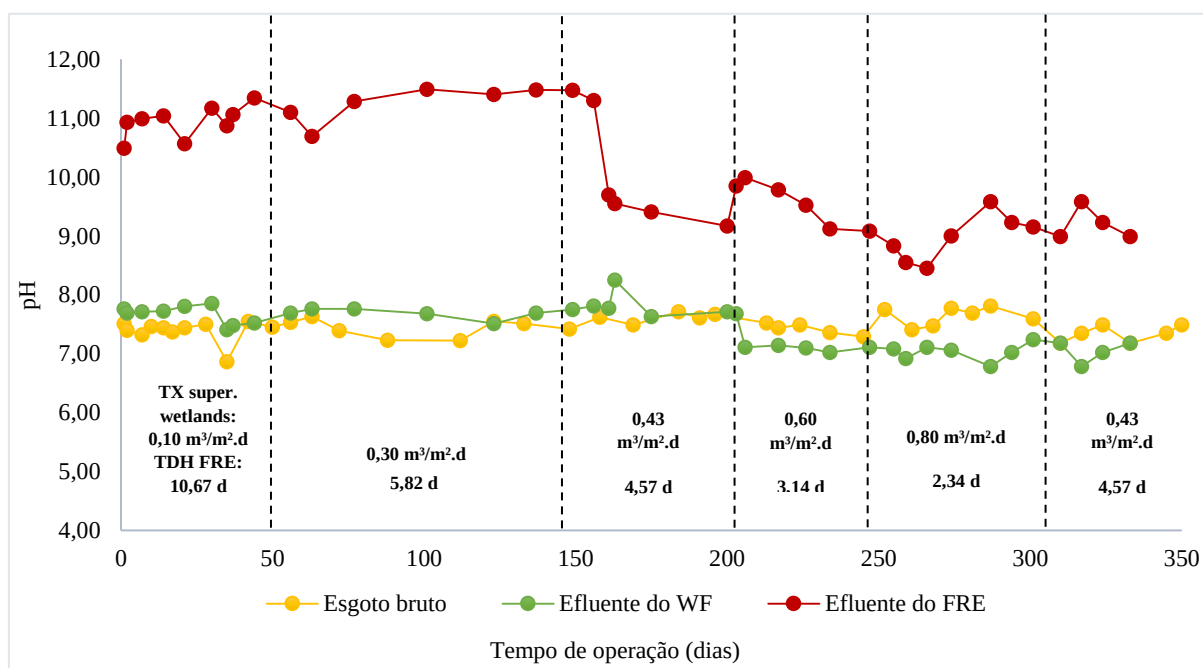


Figura 3.22: Série histórica do pH da ETE piloto.

Fonte: Autoria própria.

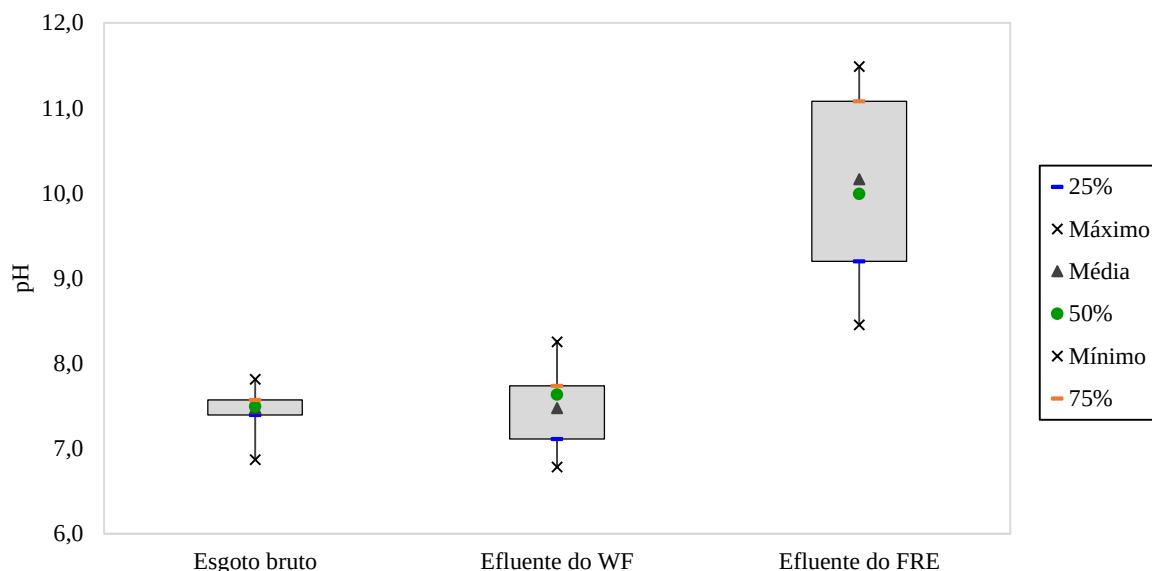


Figura 3.23: Boxplot dos valores de pH da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

- Turbidez (NUT) e sólidos suspensos totais (SST)

Percebeu-se um aumento significativo da turbidez em ambos os módulos do *wetland* francês na medida em que ocorreu o aumento da taxa superficial ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) do *wetland* francês (Figura 3.24 e 3.25). Esse efeito também ocorreu no FRE, com a diminuição do TDH (aumento da carga hidráulica). Os maiores valores de turbidez no efluente da ETE piloto foram alcançados quando a taxa superficial aplicada no *wetland* francês foi de $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ e o TDH no FRE de 2,34 dias.

O FRE chegou a uma eficiência de remoção de turbidez máxima de 98% enquanto no *wetland* francês chegou-se a 88% (módulo I) e 87% (módulo II). Com relação às concentrações de SST, o FRE obteve uma eficiência de remoção máxima de 97% enquanto no *wetland* francês de 89% (Figura 3.25). É nítido que os maiores alcances da remoção de turbidez e SST do *wetland* francês ocorreram a partir da formação da camada de lodo nos módulos, resultando em uma melhor distribuição hidráulica e uma filtração mais eficiente no processo.

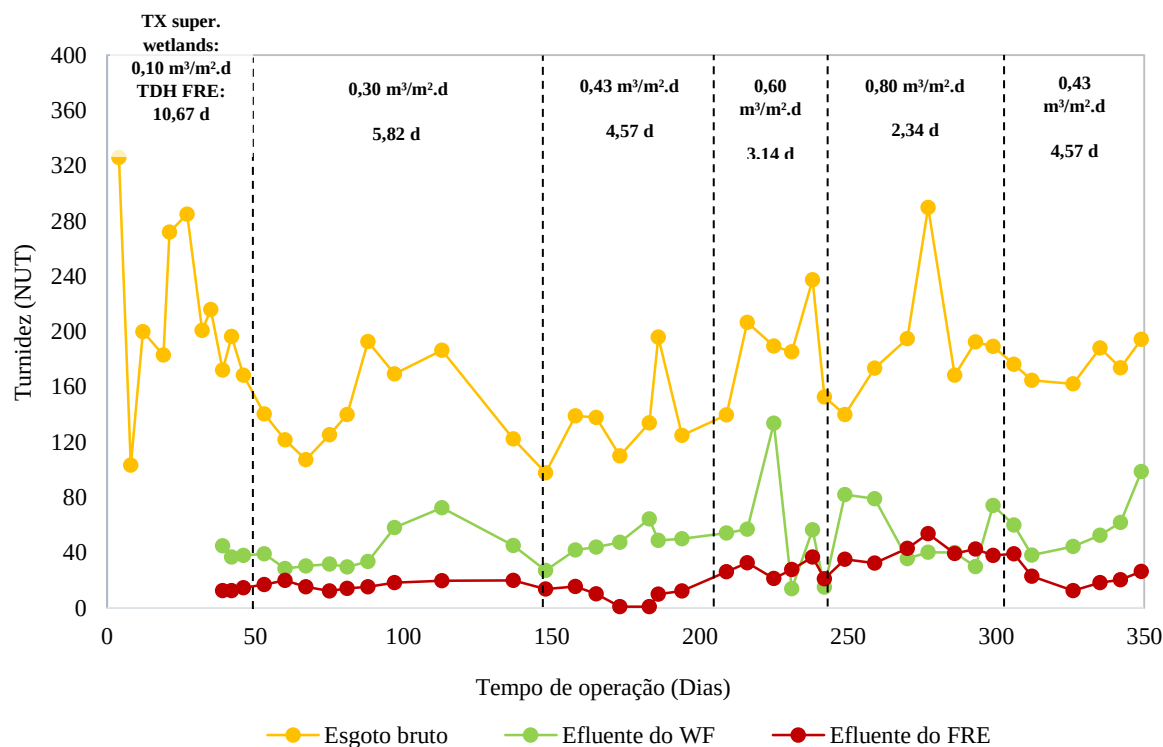


Figura 3.24: Série histórica das medidas de turbidez da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

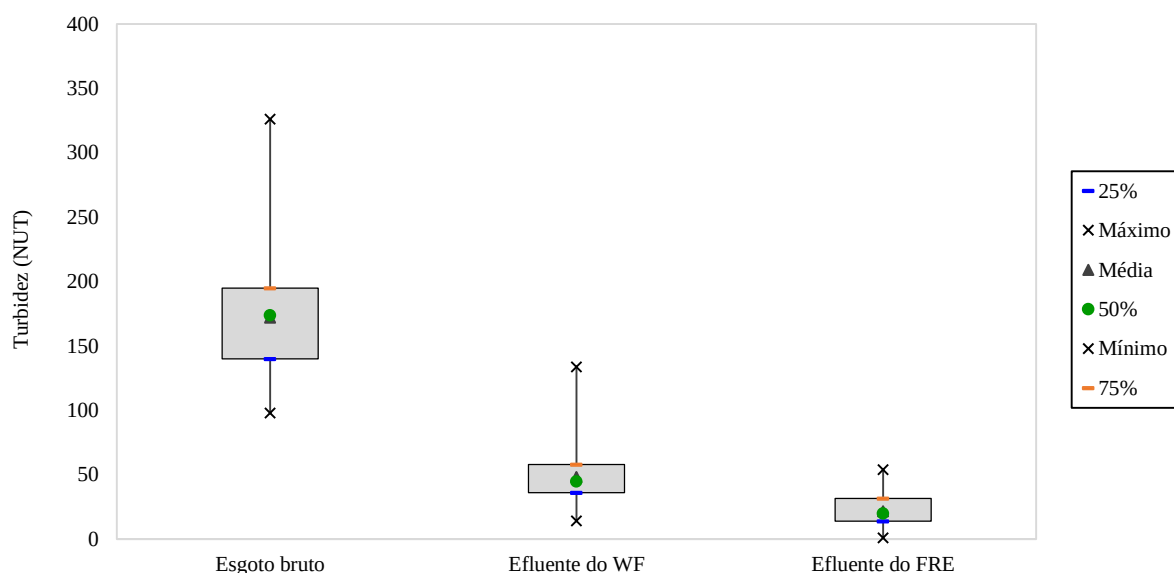


Figura 3.25: Boxplot dos valores de turbidez (NUT) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

Claveau-Mallet, Lida, Comeau, (2015) também encontraram valores baixos de SST em um filtro de escória utilizado para tratamento de esgoto de fossa séptica, reportando também às concentrações menores que 10 mg/L no efluente final. Concentrações de SST praticamente nulas foram relatadas por Saeed *et al.*, (2020) e Ergaieg & Bem Miled, (2021) em efluentes de sistemas de *wetlands* utilizados para tratamento de esgoto.

Anjali, Shrihari, Sunil, (2019) estudaram o uso de escória granulada de alto-forno para o tratamento de água potável. Um filtro em escala de laboratório removeu a turbidez (28,26 NTU) e sólidos suspensos totais (128,85 mg/L). Nesse estudo foi provado que com o uso das escórias foi possível remover os parâmetros físico-químicos por precipitação, adsorção e por troca iônica. Através das análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) analisou-se a superfície da escória e foi comprovado que a escória atua como uma resina de troca iônica.

A remoção de SST e turbidez foram satisfatórios, autores relatam que esse efeito é devido à baixa velocidade de escoamento e grande área específica do meio suporte. Metcalf & Eddy, (2003) destaca que nesse modelo de sistema a eficiência na remoção dos sólidos ocorre devido a sedimentação nos interstícios, retenção por restrição ao escoamento (filtração) e adesão aos grânulos do material suporte (em razão da força de *Van der Waals*).

A turbidez é um parâmetro relacionado diretamente com a presença de sólidos em suspensão. Nessa pesquisa houve muita variação desse último parâmetro nos primeiros 2 meses de operação, isso ocorreu principalmente pelo estado inicial de crescimento da vegetação nos *wetlands*. Nos *wetlands*, as raízes das plantas servem de suporte ao biofilme, que contribuem para a homogeneização da condutividade hidráulica no meio granular, além de proporcionar a remoção de nutrientes do esgoto (Celis, 2015).

As Figuras 3.26 e 3.27 apresentam os resultados de sólidos suspensos totais (SST) da ETE piloto. Para ambos resultados os valores foram considerados satisfatórios. Para o efluente do FRE chegou-se a valores próximos de zero.

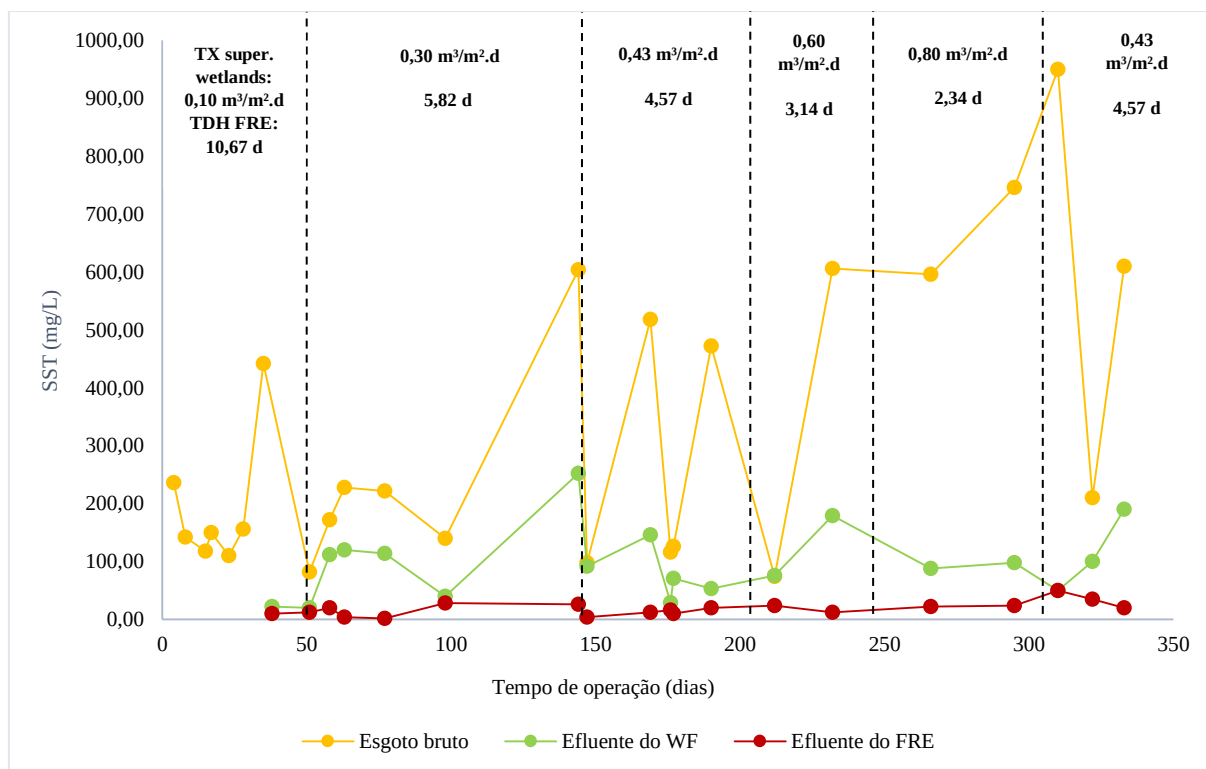


Figura 3.26: Série histórica dos sólidos suspensos totais (SST) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

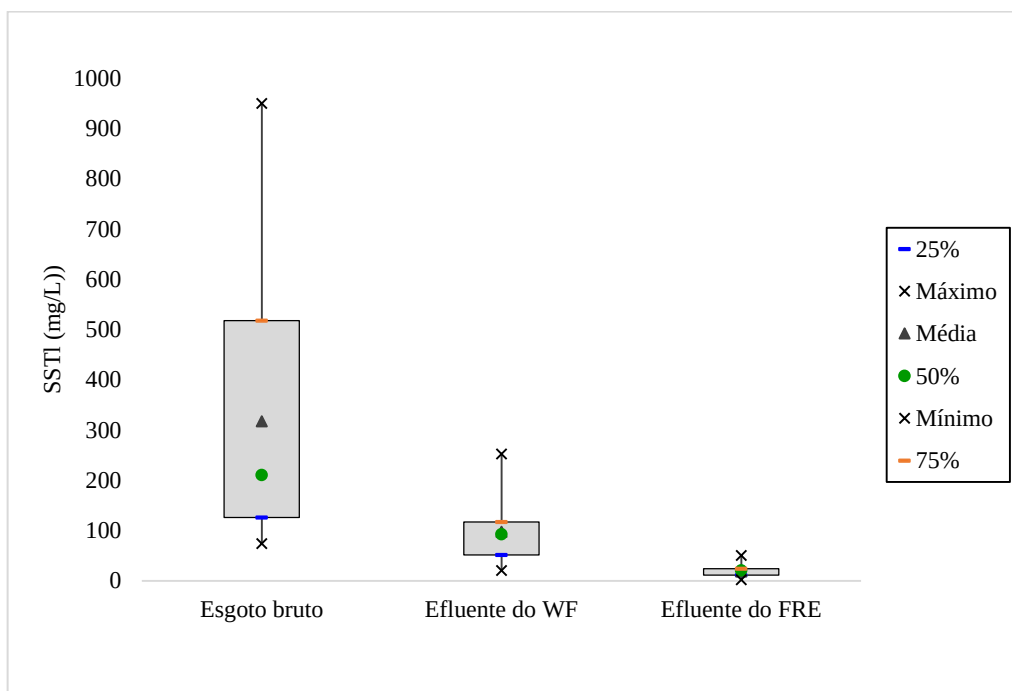


Figura 3.27: Boxplot dos valores sólidos suspensos totais (SST) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

- DQO e $DBO_{5,20}$

A DQO é a quantidade de oxigênio necessário para a oxidação química dos poluentes presentes no efluente, biodegradável ou não. Esse parâmetro tornou-se muito difundido devido a sua facilidade de medição e é um parâmetro usado na caracterização dos efluentes durante o monitoramento das estações de tratamento de esgoto.

Existe uma relação numérica entre os valores de DQO e $DBO_{5,20}$, sendo $DQO/DBO_{5,20}$ um indicativo de biodegradabilidade do efluente, onde valores na faixa de 1,5 a 2,5 indicam que os poluentes existentes no efluente são em sua grande maioria biodegradáveis e valores superiores a 5 indicam a existência de compostos não biodegradáveis (Metcalf & Eddy, 2003).

No artigo 21 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 430/2011, é determinado que, para ocorrer o lançamento de efluentes procedentes de sistemas de tratamento de esgoto, são necessárias algumas condições específicas, com destaque para a $DBO_{5,20} < 120$ mg/L. Esse valor só poderá ser excedido na condição de eficiência de remoção mínima de 60% de DBO ou, também, com a apresentação da avaliação de autodepuração do corpo hídrico que demonstre que o corpo receptor está enquadrado na legislação.

As Figuras 3.28 e 3.30 apresentam a série histórica da DQO e $DBO_{5,20}$ da ETE piloto e as Figuras 3.29 e 3.31 os boxplot desses valores.

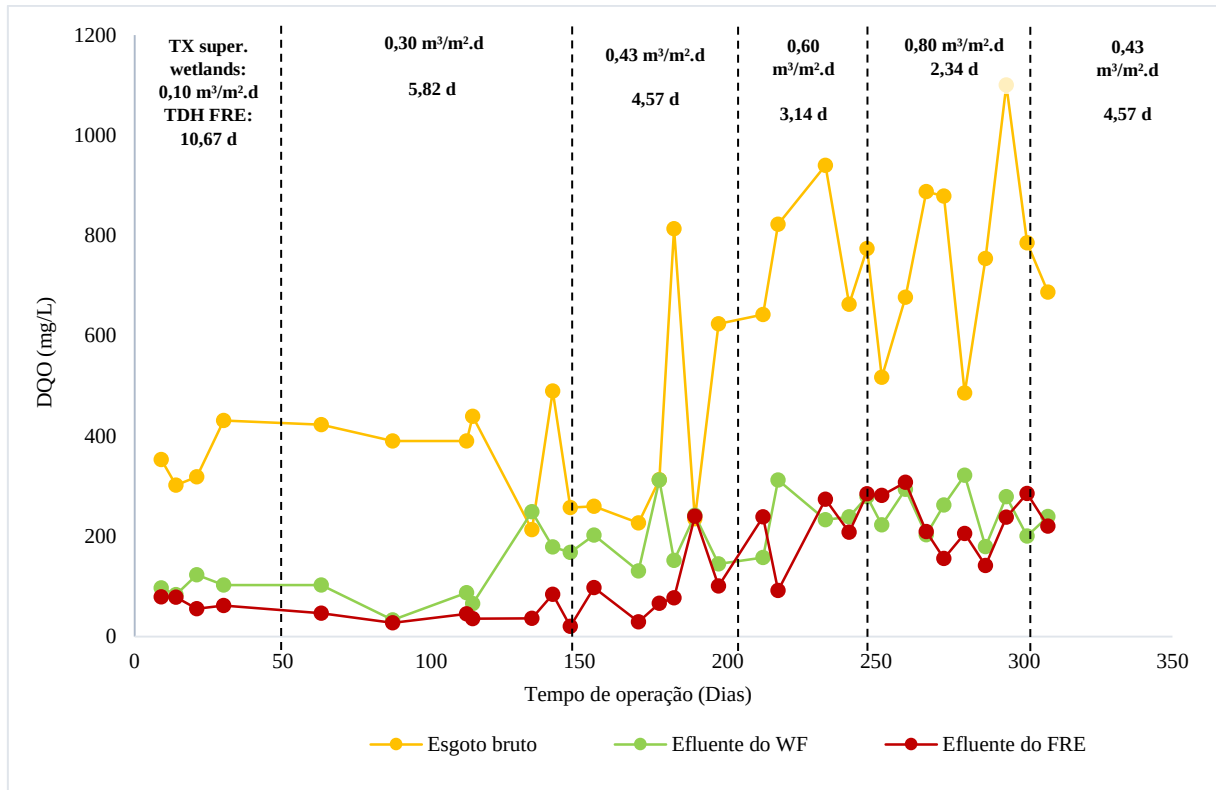


Figura 3.28: Série histórica da demanda química de oxigênio (DQO) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

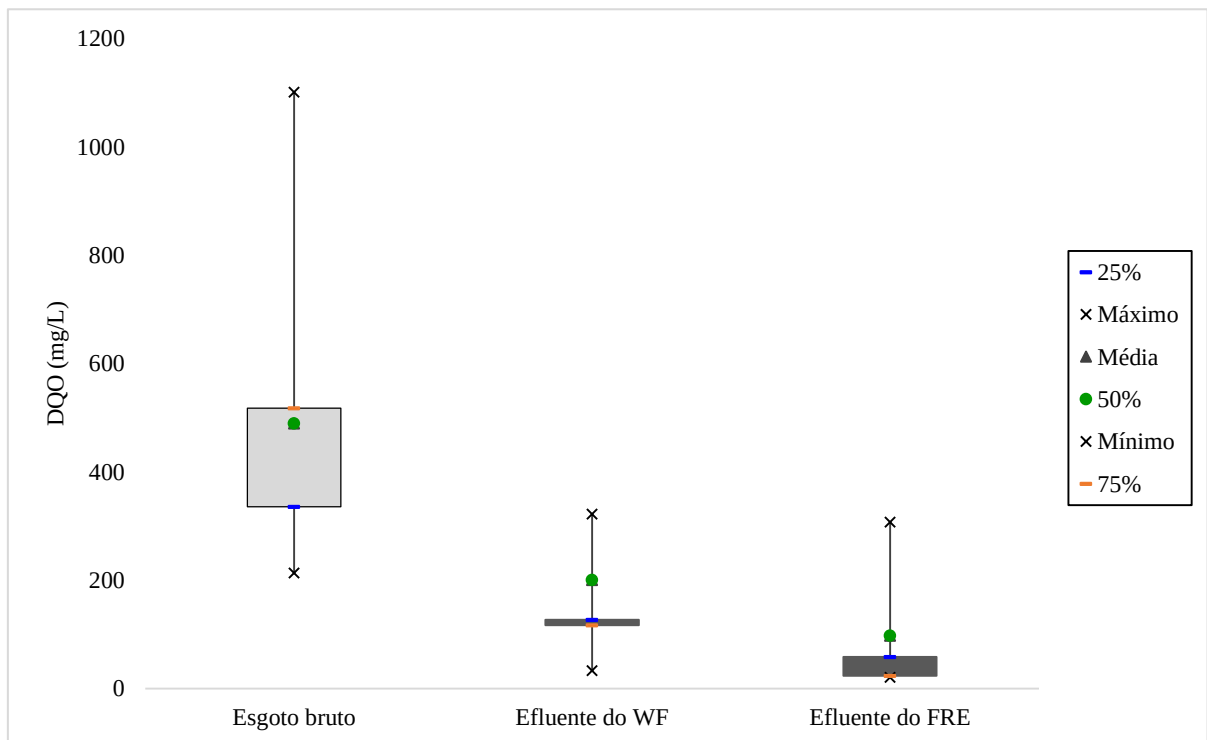


Figura 3.29: Boxplot dos valores da demanda química de oxigênio (DQO) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

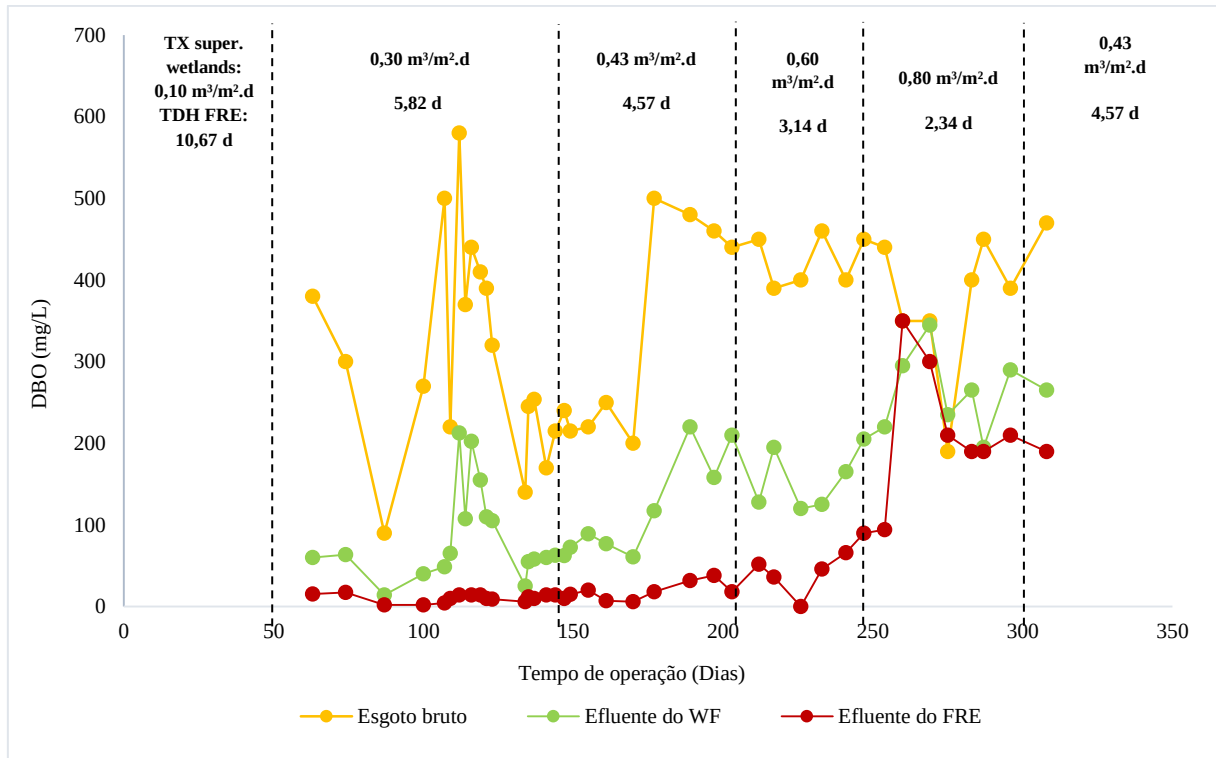


Figura 3.30: Série histórica da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

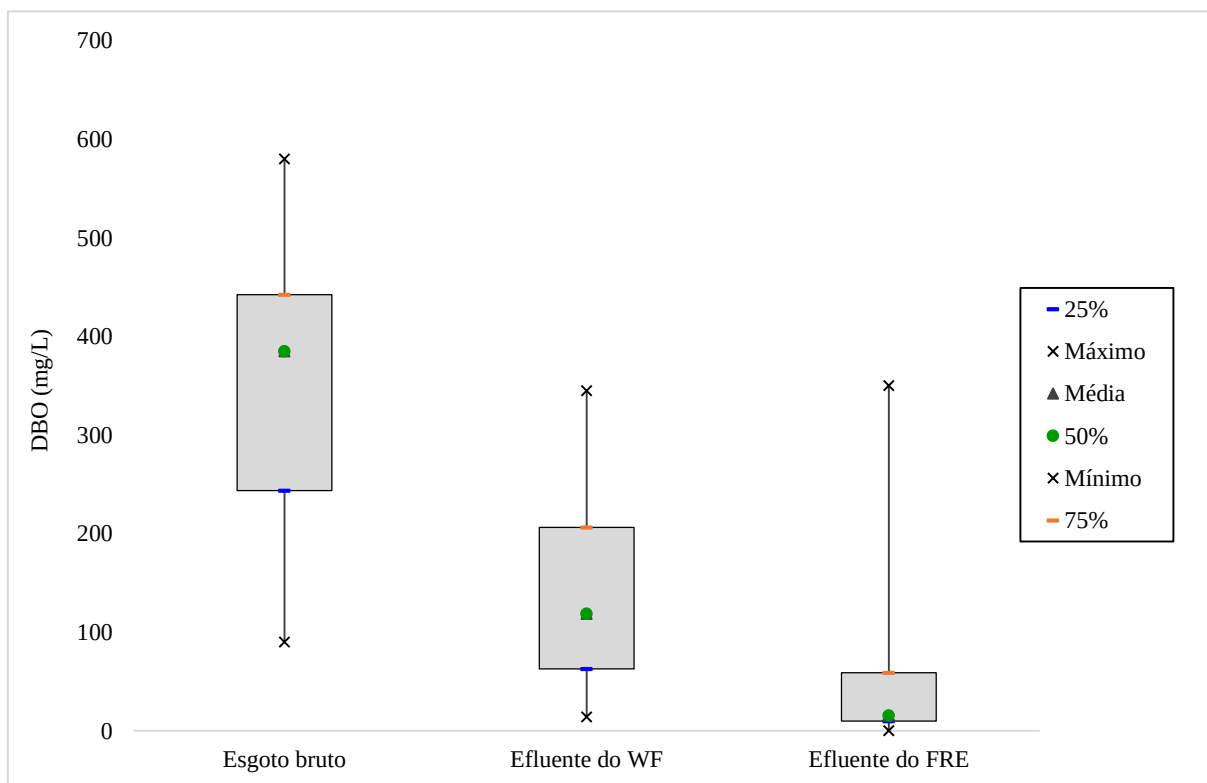


Figura 3.31: Boxplot dos valores da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

- Nitrogênio

As Figuras 3.32 e 3.33 apresentam as concentrações de NTK (mg/L) e nitrogênio amoniacal N-NH_3 (mg/L) do esgoto ao longo do processo. Pode-se observar que o NTK compõe a maior parte do nitrogênio encontrado nos pontos amostrados, e foi observada uma tendência de queda de ambos os parâmetros ao longo do sistema.

Em dias chuvosos o FRE apresentou uma eficiência de remoção de NTK de 100%, e valor máximo de 81% nos dias ensolarados, enquanto no *wetland* francês chegou-se a 84% (módulo I) e 86% (módulo II) nos dias chuvosos e 73% (módulo I) e 63% (módulo II) nos dias ensolarados.

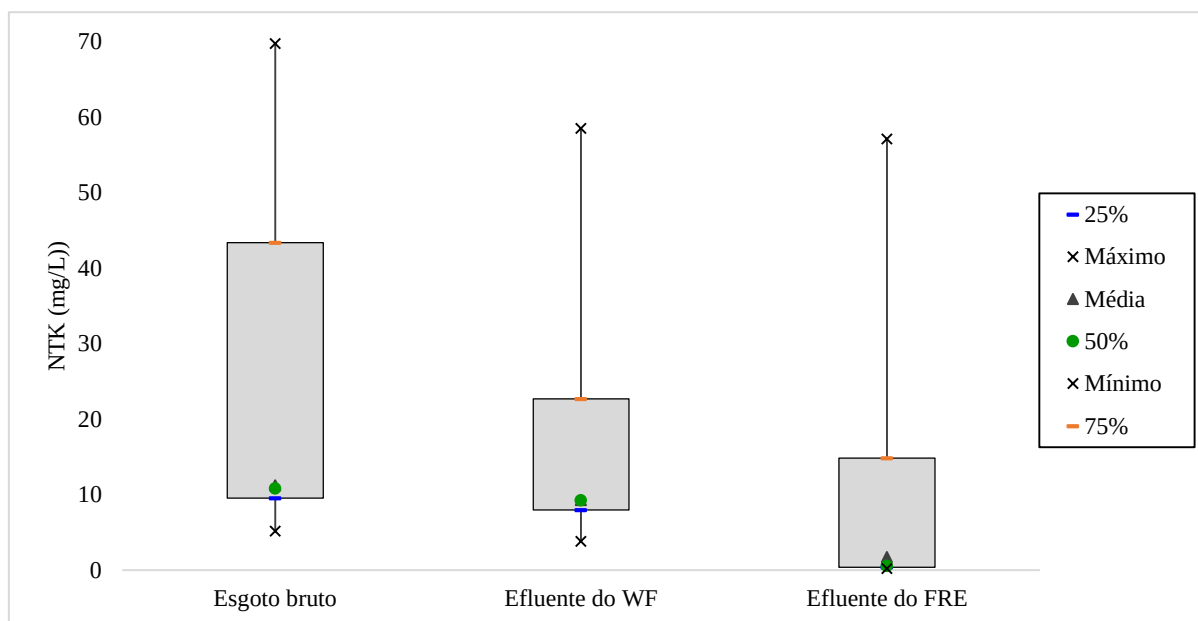


Figura 3.32: Boxplot dos valores de NTK da ETE piloto.

Fonte: Autoria própria.

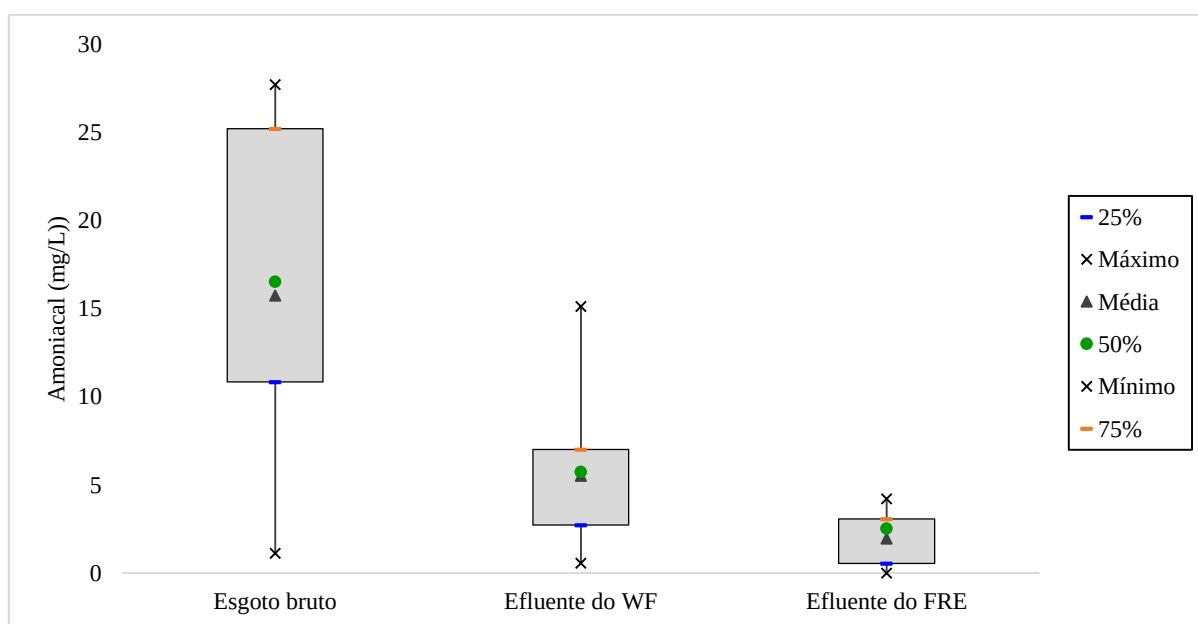


Figura 3.33: Boxplot dos valores de nitrogênio amoniacal da ETE piloto.

Fonte: Autoria própria.

- Fósforo total, ortofosfato

Os resultados mostram que as eficiências de remoção de P está positivamente correlacionada com os valores de pH do efluente do filtro, o que é consistente com os resultados apresentados nos trabalhos de Drizo *et al.*, (2008) e Weber *et al.*, (2007).

Quando analisada a desfosfatação do esgoto no sistema estudado, é nítida a eficácia. Chegou-se à análise de fósforo total e de fosfato mínimo de 0,29 mg/L e de 0,22 mg/L, respectivamente. O TDH influencia diretamente nessas concentrações e no pH do sistema. Quanto maior o TDH, maior é a eficiência da remoção de fósforo, ou seja, o controle de vazão é considerado o principal manipulador dos parâmetros de todo o sistema da ETE piloto. A Figura 3.34 expressa esse comportamento relacionado às medições de fósforo total (mg/L) durante todo o período de operação da ETE piloto. Observou-se que o aumento da taxa superficial ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) no *wetland* francês e a consequente diminuição do TDH (dia) no FRE, ocorreu a minimização da eficiência de remoção de fósforo total (mg/L) de maneira considerável.

A Figura 3.34 apresenta as concentrações de fósforo total de todos os pontos da ETE piloto durante os 350 dias de operação. A Figura 3.35 mostra o boxplot dos valores de fósforo total (mg/L) e as Figuras 3.37 e 3.38 os valores de ortofosfato (mg/L) de todos os pontos da ETE piloto.

Com relação à formação de biofilme no interior do FRE devido à entrada de matéria orgânica, durante os 310 dias de operação do FRE, não foi observado o entupimento, que é a redução do campo poroso, quando ocorre a modificação comportamental do fluxo hidráulico no meio granular. Esse efeito acontece em razão do acúmulo dos sólidos suspensos e pela formação dos precipitados e dos materiais biológicos. Estudos abordam esse efeito e o classificam como eventual causador das falhas hidráulicas do sistema (Claveau-Mallet, Comeau, 2020; Nivala *et al.*, 2012).

Com relação ao uso de efluentes reais em filtros reativos de escória, Shilton *et al.*, (2013) afirmam que a presença de constituintes como compostos de ferro oxidado, cátions, algas e complexos húmicos, proporcionam o aumento da remoção de fósforo e em termos gerais, a taxa de adsorção é proporcional à concentração do adsorbato. É fato que a alta afinidade das ligações do P são devidas à presença de altas concentrações de óxidos metálicos na escória de aço utilizada no filtro reativo. Segundo Vu *et al.*, (2021) a remoção de fósforo pela escória de aço depende tanto do pH quanto da concentração de cálcio (Ca) existente na água.

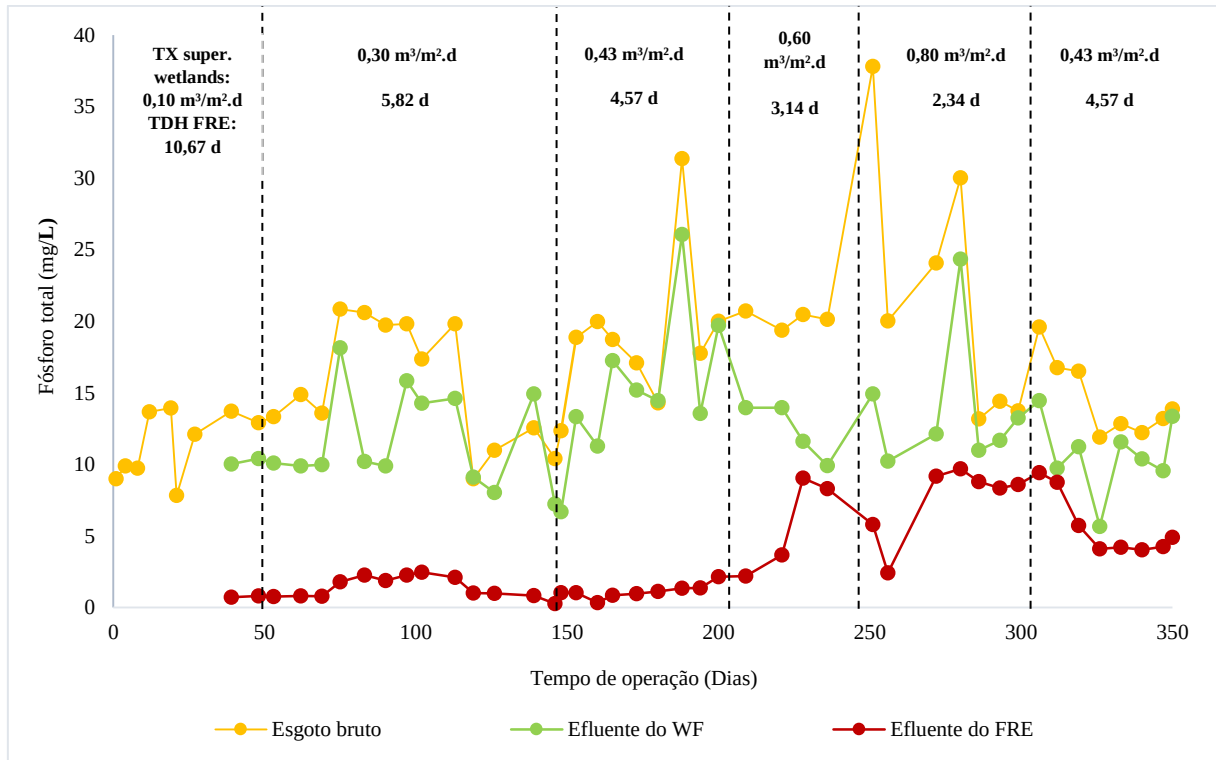


Figura 3.34: Série histórica das concentrações de fósforo total (mg/L) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

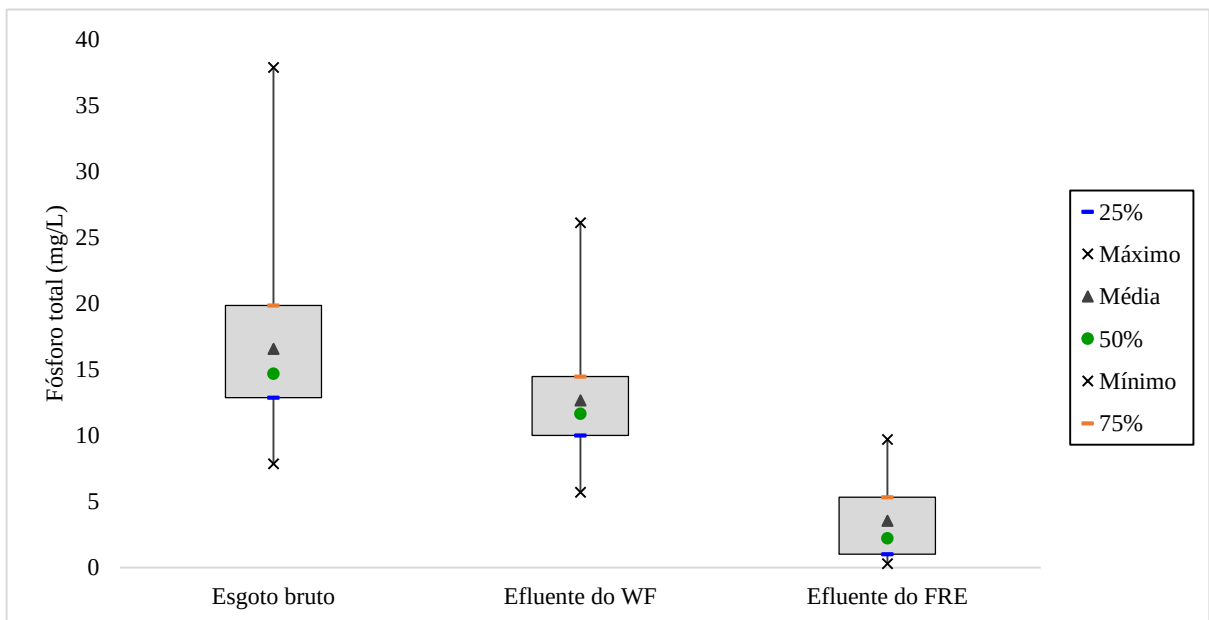


Figura 3.35: Boxplot dos valores de fósforo total da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

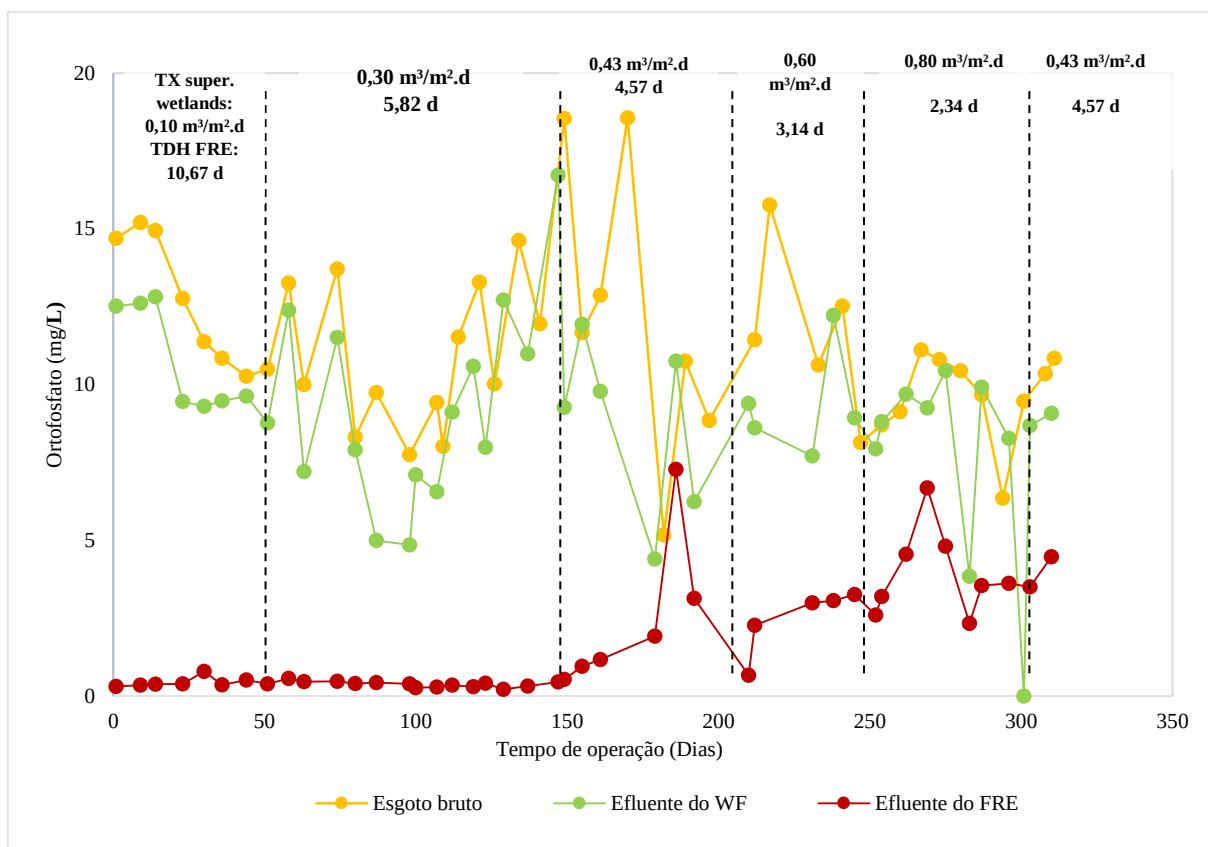


Figura 3.36: Série histórica das concentrações de ortofosfato (mg/L) da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

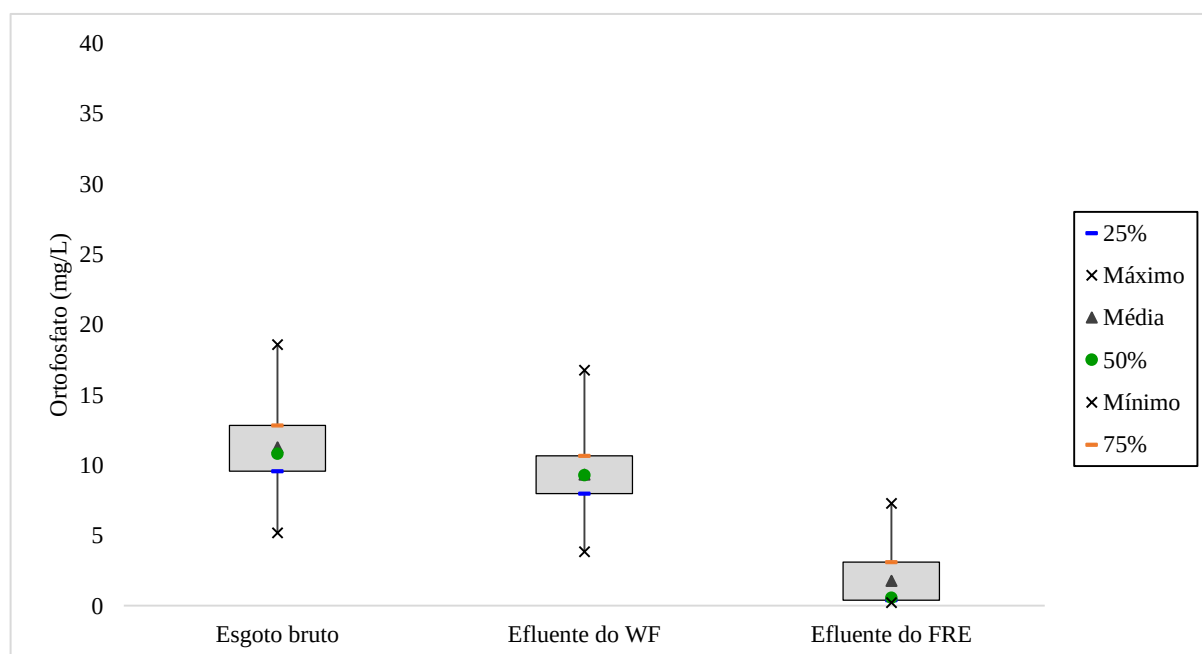


Figura 3.37: Boxplot dos valores de ortofosfato da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.

Outro ponto importante é a análise do balanço de massa do comportamento do fósforo total em toda a ETE piloto. Segundo Von Sperling (2005), o balanço de massa é uma representação quantitativa de todas as substâncias que entram, saem e se acumulam em sistemas que possuem

fronteiras físicas claramente definidas. Esse método leva em consideração a natureza dinâmica das correntes que são direcionadas para as diferentes unidades de uma estação de tratamento, com a perspectiva de visualizar a ETE como um todo e a interconexão entre suas diversas unidades (Jordão, Pessoa, 2011). A Figura 3.36 apresenta o balanço de massa do fósforo total da ETE piloto.

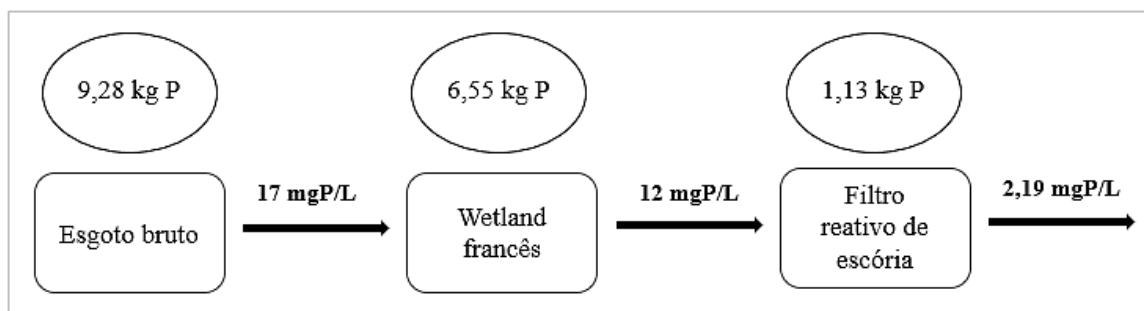


Figura 3.38: Balanço de massa do fósforo total.

Fonte: Autoria própria.

Os valores apresentados são estimativas, visto que foram usados nos cálculos os valores médios das vazões e das concentrações de fósforo medidos na entrada e na saída do *wetland* francês e no filtro reativo de escória.

Analisando a eficiência de remoção do fósforo total (PT), quanto maior o TDH no FRE, melhor será a remoção de fósforo total e, para as aplicações em sistemas em maiores escalas, torna-se necessário um maior volume do meio granular, que conseqüentemente elevará o pH do efluente. A Figura 3.39 apresenta as eficiências obtidas durante o período dos 310 dias de operação do FRE com seus respectivos TDHs. A Equação 3.12 demonstra como a eficiência de remoção de fósforo total (mg/L) foi calculada:

$$\text{Eficiência de remoção de PT (\%)} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 \quad (3.12)$$

Onde: C_{in} é a concentração de fósforo na entrada (mg/L) e C_{out} é a concentração de fósforo na saída (mg/L).

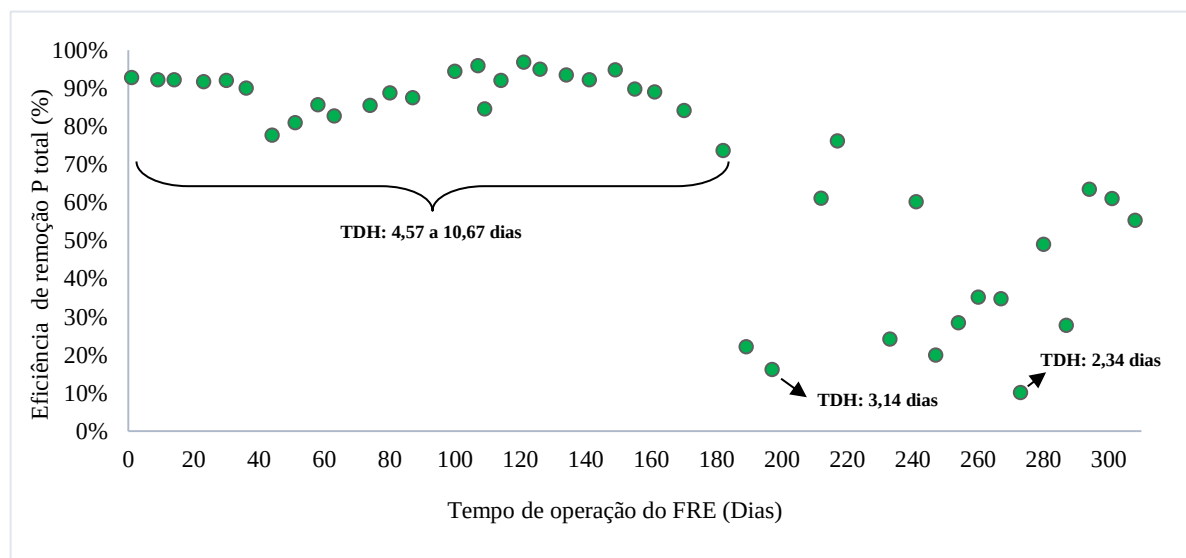


Figura 3.39: Série histórica das eficiências (%) de remoção de fósforo total da ETE piloto.

Fonte: Autoria própria.

- Coliformes termotolerantes

As bactérias coliformes são indicadores bacterianos usados para a qualidade da água. A bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*) é a principal espécie do grupo dos coliformes termotolerantes, é quase exclusivamente de origem fecal e pode ser detectada elevadas concentrações em fezes humanas e de animais, é considerada o melhor indicador de poluição fecal nas águas e no solo (Edberg *et al.*, 2000; Franczy & Darner, 2000).

A remoção de *Escherichia coli* do efluente atingiu uma eficiência de 100%, com coliformes termotolerantes $\approx 0,0$ NMP/100mL no efluente da ETE piloto. A remoção foi de aproximadamente 1,0 Log no *wetland* francês, cujo efluente apresentou uma concentração média e coliformes termotolerantes de 7 log UFC/100mL. Os resultados da colimetria foram decaindo gradualmente ao longo do FRE, proporcionalmente ao forte aumento do pH da fase líquida (Figura 3.40).

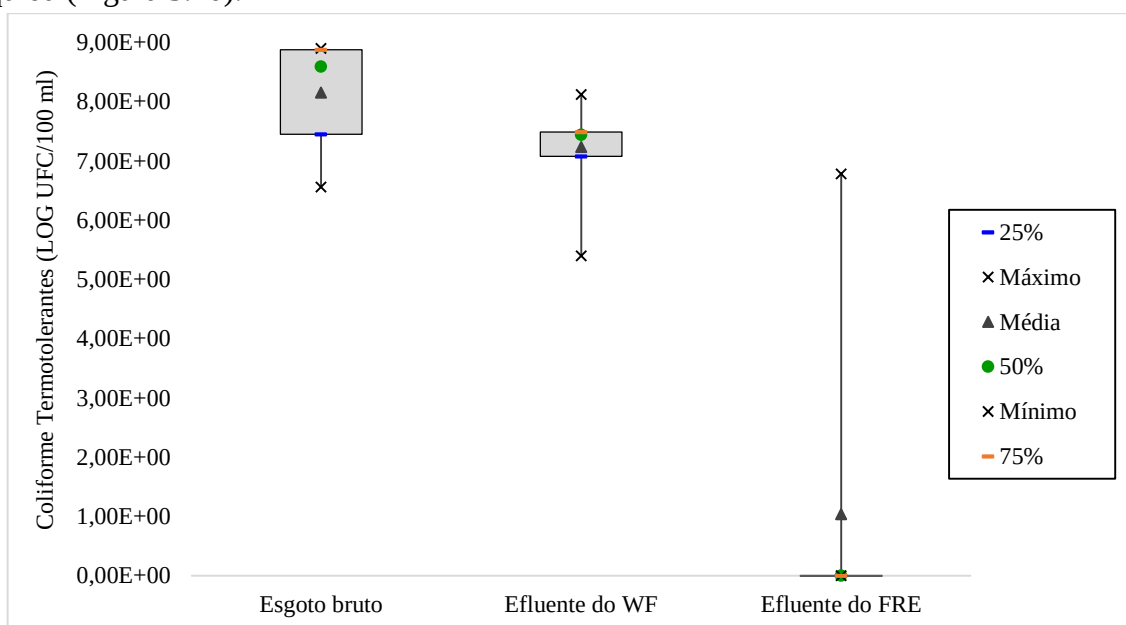


Figura 3.40: Boxplot dos valores de coliformes termotolerantes da ETE piloto.

Fonte: Autoria própria.

Sabe-se que o alto valor do pH não é o único fator para a eliminação dos coliformes termotolerantes (Fernández, Tejedor, Chordi, 1992). A existência dos metais pesados no meio resulta na eliminação de microrganismos através da quebra da sua membrana celular (Hussain *et al.*, 2015; Varkey *et al.*, 2013; Fernández, Tejedor, Chordi, 1992). Isso gera um estresse oxidativo no interior da estrutura celular, acarretando nas interferências das funções celulares e gerando a morte das bactérias.

A eficiência alcançada na ETE piloto foi muito alta, quando comparada às de outros sistemas de tratamento de esgoto. Levando-se em consideração os resultados de remoção dos demais parâmetros já relatados, não restam dúvidas de que o sistema WF + FRE se apresenta como uma solução interessantíssima para os sistemas de esgotamentos sanitários descentralizados de pequeno porte. Não necessitam de um tratamento preliminar completo, removem matéria orgânica e sólidos suspensos com eficiências superiores a 90%, nutrientes a níveis compatíveis com o controle da eutroficação dos corpos d'água e desinfetam o esgoto eficientemente. Tudo

isso, ressalte-se, com baixos CAPEX e OPEX, em função da simplicidade construtiva, da não utilização dos produtos químicos e da ausência dos equipamentos eletromecânicos. Conforme já relatado, a grande limitação constatada é o elevado pH do efluente tratado, incompatível com o seu lançamento direto de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011.

3.3.4 Neutralização

- Neutralização via aeração em colunas de transferência de massa gás – líquido

A maioria dos estudos em remoção de fósforo focam em eficiência de remoção e longevidade do filtro, porém poucos se atentam à necessidade neutralização dos efluentes alcalinos (Bove *et al.*, 2018). Normalmente, na neutralização de efluentes alcalinos são empregados ácidos inorgânicos, sulfúrico e clorídrico, que exigem cuidados com relação à logística e à saúde dos trabalhadores (Gomes *et al.*, 2018; He *et al.*, 2016).

A utilização do dióxido de carbono presente no ar atmosférico como neutralizador é uma alternativa interessante devido à facilidade operacional da solução. Suas principais vantagens em termos de processo são: baixos CAPEX e OPEX, controle preciso do pH, auto-regulação (auto-tampão), ausência de armazenamento e de manuseio de ácido no local. Em contato com a água, o CO₂ se dissolve e forma ácido carbônico, um ácido fraco que se ioniza e libera íons H⁺, que reagem com os íons OH⁻ (reação da Figura 3.41). Esta reação é reversível, podendo o ácido carbônico também se dissociar em CO₂ e H₂O.

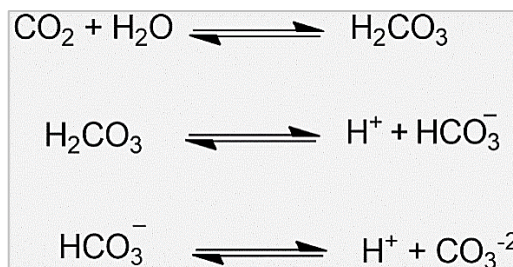


Figura 3.41: Formação do ácido carbônico (H₂CO₃) a partir da reação entre dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O).

Fonte: Autoria própria.

A formação do ácido carbônico (H₂CO₃) a partir da reação entre dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) é um processo químico fundamental na química e na biologia. Essa reação é uma das maneiras principais pelas quais o CO₂ é transportado e processado no ciclo do carbono, que é essencial para a vida na Terra. A observação que a química representa a formação do ácido carbônico a partir da reação entre CO₂ e água é a seguinte: CO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃.

Nessa reação, uma molécula de dióxido de carbono (CO₂) reage com uma molécula de água (H₂O) para formar uma molécula de ácido carbônico (H₂CO₃). No entanto, essa reação não ocorre de maneira irreversível; ela está sujeita a um equilíbrio químico. Isso significa que, embora a formação do ácido carbônico seja a reação direta, o ácido carbônico também pode se dissociar em dióxido de carbono e água através da reação inversa. Neste sentido, a presença de ácido carbônico é crucial para a regulação do pH em sistemas biológicos e na química ambiental.

O sistema tampão $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ presente confere ao efluente neutralizado uma importante estabilidade do pH. Esta é uma importante vantagem sobre a utilização dos ácidos inorgânicos, que exigem um controle rigoroso da dosagem para que não ocorra a acidificação excessiva do efluente. Nesse sentido, o uso de colunas de transferência de massa gás – líquido através da aeração do efluente da ETE piloto objetiva o melhor controle da transferência de CO_2 , que é capaz de alterar o balanço de carbono na fase líquida e interferir em seu pH.

Na presente pesquisa a eficiência de redução do pH do efluente do FRE com a aeração mostrou ser dependente da taxa de aeração ($\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$). Os valores de pH atingidos ao final das 4 horas de aeração foram semelhantes nas 3 torneiras distribuídas ao longo da altura da coluna de transferência gás – líquido (Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6). Não obstante, verifica-se que quanto maior a altura da coluna do líquido, melhor é a eficiência de neutralização do pH.

Tabela 3.4 – pHs obtidos na torneira 1 para todas as taxas de aerações aplicadas.

Taxa de aplicação de ar ($\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$)							
Tempo (h)	Torneira 1	2,12	21,22	63,66	106,1	148,54	190,98
0	Altura de 0,75 m	9,555	9,476	9,385	9,371	9,654	10,256
0,5		9,492	9,459	9,325	9,261	9,416	10,001
1		9,488	9,432	9,264	9,165	9,322	9,514
1,5		9,416	9,431	9,197	9,118	9,172	9,372
2		9,411	9,374	9,162	9,102	9,171	9,247
2,5		9,359	9,323	9,153	9,076	9,123	9,135
3		9,352	9,287	9,157	9,073	9,099	9,073
3,5		9,321	9,248	9,154	8,998	9,088	9,004
4		9,296	9,231	9,148	8,931	9,078	8,989
Decaimento do pH		0,259	0,245	0,237	0,44	0,576	1,267

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.5 – pHs obtidos na torneira 2 para todas as taxas de aerações aplicadas.

Taxa de aplicação de ar ($\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$)							
Tempo (h)	Torneira 2	2,12	21,22	63,66	106,1	148,54	190,98
0	Altura de 1,5 m	9,553	9,481	9,384	9,369	9,656	10,263
0,5		9,489	9,438	9,317	9,235	9,385	9,702
1		9,484	9,422	9,281	9,141	9,246	9,333
1,5		9,411	9,417	9,224	9,129	9,191	9,182
2		9,386	9,379	9,152	9,104	9,169	9,175
2,5		9,369	9,328	9,147	9,084	9,156	9,004
3		9,351	9,273	9,138	9,058	9,123	8,949
3,5		9,333	9,241	9,143	9,019	9,081	8,947
4		9,305	9,237	9,145	8,924	9,079	8,974
Decaimento do pH		0,248	0,244	0,239	0,445	0,577	1,289

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.6 – pHs obtidos na torneira 3 para todas as taxas de aerações aplicadas.

Taxa de aplicação de ar ($\frac{m^3}{m^2.h}$)							
Tempo (h)	Torneira 3	2,12	21,22	63,66	106,1	148,54	190,98
0	Altura de 2,25 m	9,549	9,472	9,358	9,364	9,652	10,261
0,5		9,486	9,421	9,301	9,218	9,348	9,486
1		9,485	9,401	9,263	9,143	9,229	9,282
1,5		9,404	9,399	9,218	9,126	9,224	9,162
2		9,392	9,373	9,146	9,111	9,175	9,146
2,5		9,371	9,332	9,143	9,105	9,169	9,019
3		9,341	9,264	9,154	9,013	9,164	8,928
3,5		9,325	9,248	9,15	9,001	9,141	8,926
4		9,295	9,233	9,142	8,916	9,112	8,936
Decaimento do pH		0,254	0,239	0,216	0,448	0,54	1,325

Fonte: Autoria própria

A relação entre a taxa de aeração aplicada ($\frac{m^3}{m^2 \cdot h}$) e o tempo de operação em resposta ao pH medido nas torneiras indica que somente após 2 horas que se obteve valores de pH menores que 9 (Figura 3.42). Tal fato é uma consequência da elevada alcalinidade do efluente e da baixa concentração média de CO_2 no ar atmosférico, que é de aproximadamente 0,0415% em volume ou 415 partes por milhão (ppm). É curioso notar na Figura 3.42 que em apenas duas condições operacionais muito específicas foram obtidos pHs menores do que 9,0 nas três alturas da coluna de transferência:

- Taxas de aeração entre 100 e 120 $m^3/m^2 \cdot h$ e bateladas com duração entre 3,5 e 4,0 horas;
- Taxa de aeração entre 190 $m^3/m^2 \cdot h$ e bateladas com duração entre 2,5 e 4,0 horas.

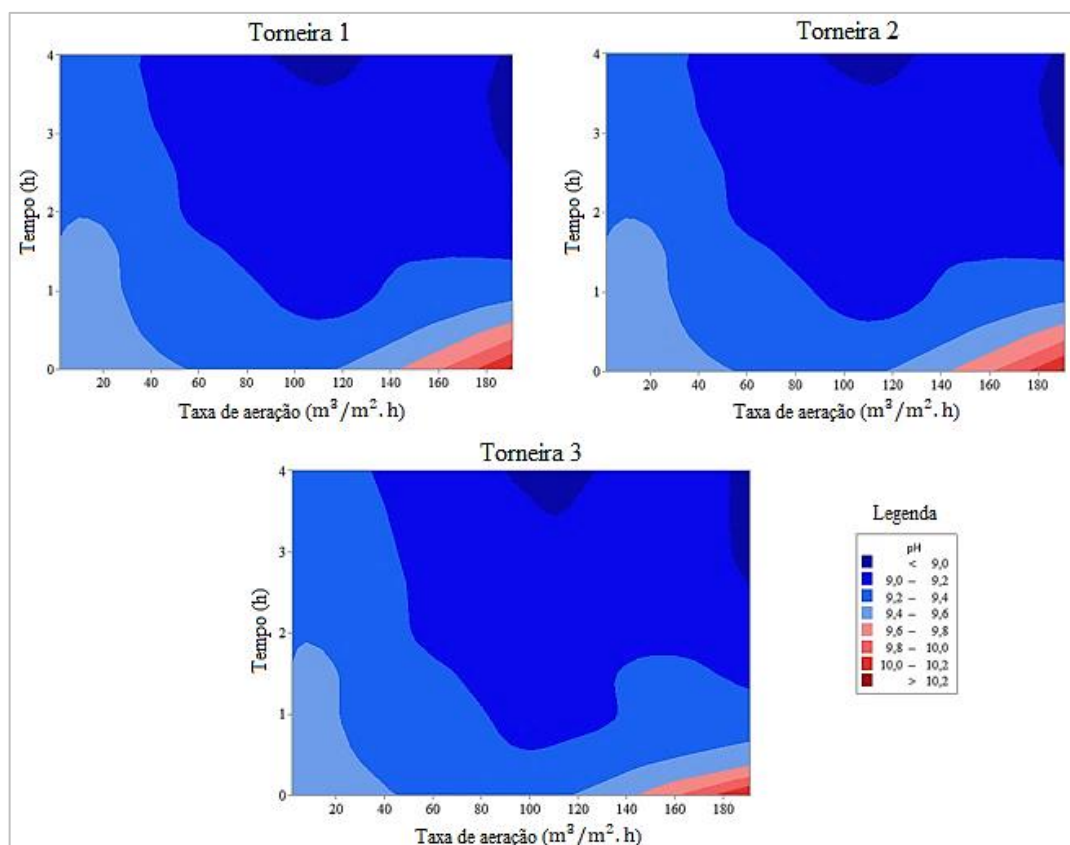


Figura 3.42: Gráfico de contorno das torneiras 1, 2 e 3 relacionando o tempo de operação com as taxas de aeração aplicadas.

Fonte: Autoria própria.

As regressões lineares entre o valores de pH em função do tempo de batelada na torneira 3, sob as diferentes taxas de aeração testadas, foram utilizadas para se estimar o tempo em que o pH 9,0 seria obtido. A torneira 3 é a de maior altura na coluna de transferência e a que está mais próxima da saída do líquido (Tabela 3.7 e Figura 3.43). Constatou-se que o menor tempo necessário para se enquadrar o efluente às exigências da Resolução CONAMA n° 430/2011 para lançamento direto (pH máximo = 9,0) foi de 2,9 horas, referente ao ensaio com taxa superficial de aeração de 191 m³/m².h. O tempo necessário para atingir esse pH sob uma taxa de aeração de 2,1 m³/m².h foi de 8,7 horas, indicando que esta solução tecnológica apresenta sérios problemas de ordem prática. Verifica-se que os tempos de aeração são muito longos, o que exigirá grandes volumes reacionais nas colunas de transferência gás-líquido. Além disso, à exceção da taxa de aeração de 2,1 m³/m².h, as demais são muito elevadas e resultariam em elevado consumo de energia na estação de tratamento.

Tabela 3.7: Equação da reta e R^2 da linha de cada taxa de aplicação de ar aplicada.

Taxa de aplicação de ar ($\frac{m^3}{m^2.h}$)	Equação da reta	R^2	Tempo estimado para alcance do pH 9 (horas)
2,12	$y = -0,0607 x + 9,5267$	0,9581	$\approx 8,7$
21,22	$y = -0,0605 x + 9,4703$	0,9598	$\approx 7,8$
63,66	$y = -0,0537 x + 9,3157$	0,8155	$\approx 6,1$
106,1	$y = -0,0989 x + 9,4437$	0,6584	$\approx 4,6$
148,54	$y = -0,0908 x + 9,2924$	0,9062	$\approx 3,4$
190,98	$y = -0,261 x + 9,7605$	0,7016	$\approx 2,9$

Fonte: Autoria própria.

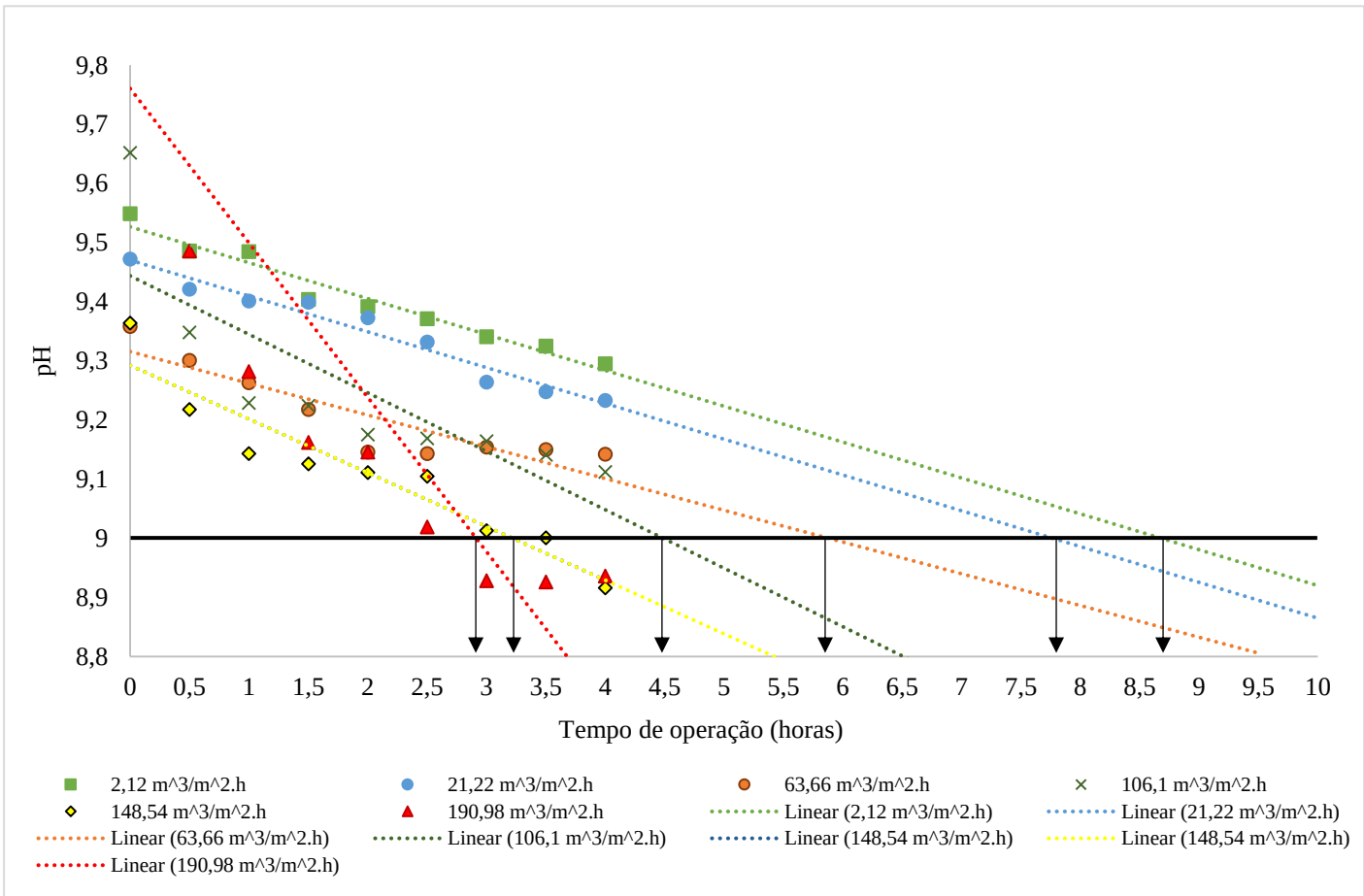


Figura 3.43: Estimativa do tempo gasto para a obtenção de pH 9 para todas as taxas de aerações aplicadas.

Fonte: Autoria própria.

- Neutralização via adição de ácidos

Conforme o esperado, os testes de neutralização via ácido indicaram que a molaridade de cada ácido e a dose praticada são as variáveis determinantes nos resultados (Figura 3.44 e 3.45). O ácido que apresentou maior eficiência de neutralização foi o ácido sulfúrico P.A./ACS e, posteriormente, o cloreto ferroso reciclado da indústria de galvanização de aço. O ácido acético glacial P.A. foi o que apresentou menor eficiência de neutralização, por se tratar de um ácido fraco.

O efeito do tempo de acidificação foi praticamente nulo sobre a queda do pH em todos os ensaios. As equações decorrentes da regressão linear aplicada aos resultados dos ensaios com os diferentes ácidos, para os tempos de agitação mínimo (1 min) e máximo (15 min), são muito parecidas. Isso indica a necessidade dos volumes reacionais muito pequenos para a neutralização do efluente do FRE, o que, sob o ponto de vista prático, vem a ser uma vantagem importante.

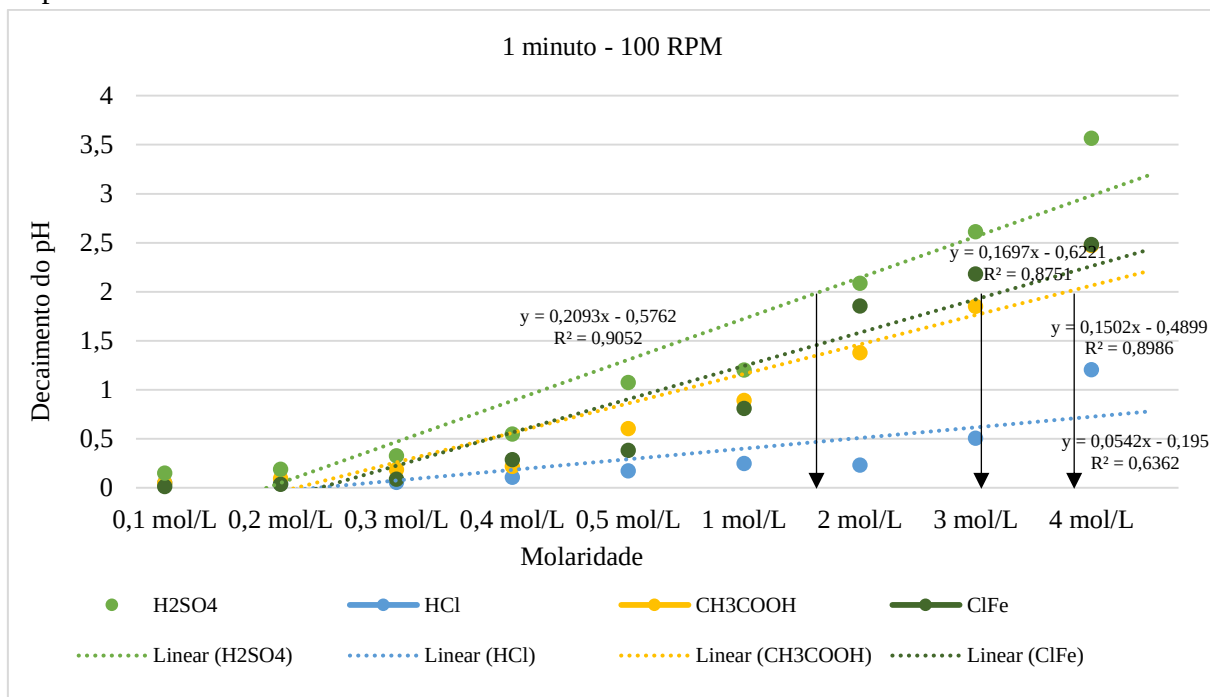


Figura 3.44: Resultados dos decaimentos dos pHs para o tempo de agitação de 1 minuto – 100 RPM.
Fonte: Autoria própria.

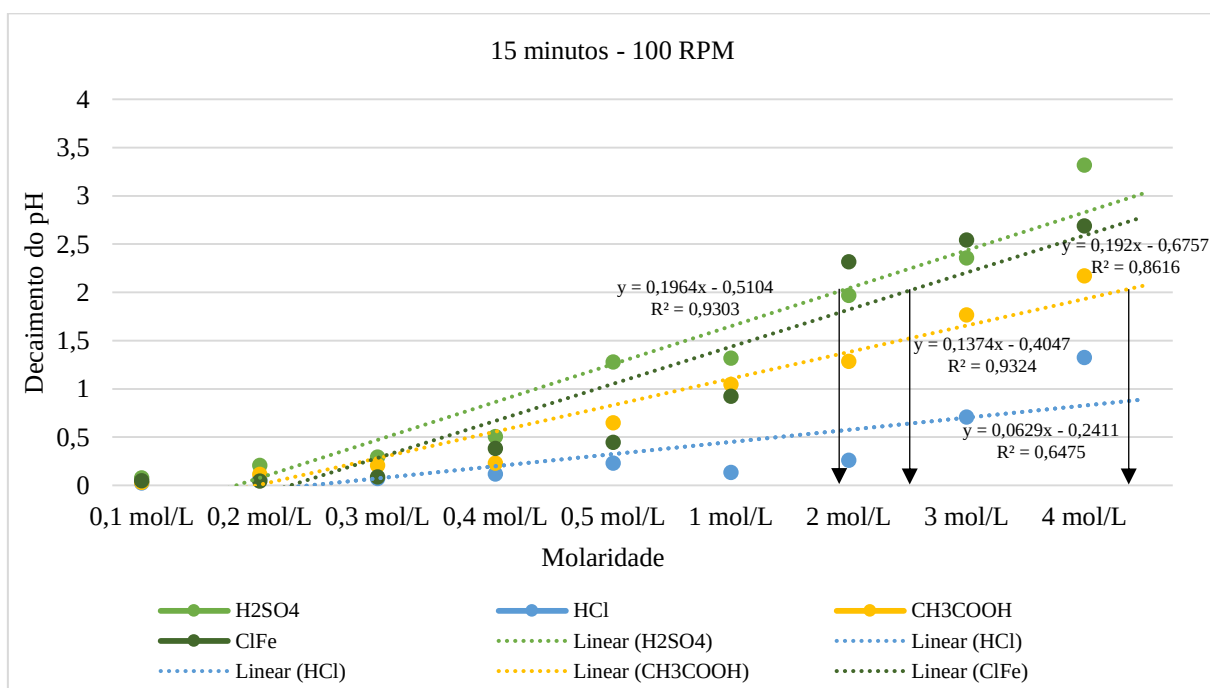


Figura 3.45: Resultados dos decaimentos dos pHs para o tempo de agitação de 15 minutos – 100 RPM.
Fonte: Autoria própria.

Em termos de dosagem, a análise do desempenho de cada ácido na neutralização foi realizada considerando-se que o efluente tratado apresentava pH = 11,0. Portanto, para se obter o pH 9,0, foi considerado como necessário o decaimento de 2,0 unidades no pH. Assim, o ácido sulfúrico com uma dose de 2,0 mol/L foi o produto mais eficaz na neutralização do efluente (Figuras 3.44 e 3.45). O segundo mais eficaz foi o cloreto ferroso reciclado da indústria de galvanização de aço, com uma dose de 3,0 mol/L. Na sequência foram observados o ácido acético, com dose de 4,0 mol/L, e, por último, o ácido clorídrico.

Os resultados desta pesquisa são similares aos obtidos por Gomes *et al.*, (2018) no tratamento de um lixiviado de escória de aço. Eles estudaram o processo de neutralização do pH em lagoas e através da aeração por cascadeamento, concluindo que este último processo têm um desempenho melhor.

Os cálculos das diluições dos reagentes foram de acordo com as equações apresentadas na Tabela 3.8 e as massas de cada ácido necessárias para o decaimento de 2 unidades do pH de 1m³ (1.000 litros) do efluente do FRE estão apresentadas na Tabela 3.9.

Para cada 1 litro do efluente do FRE foi usado 1 mL de cada solução ácida. Dessa forma para ocorrer o decaimento de 2 unidades do pH de 1m³ (1.000 litros) do efluente são necessários utilizar as seguintes massas de cada ácido:

Tabela 3.8 – Equações usadas nos cálculos das diluições dos ácidos.

	Equação	Unidade
Concentração comum	$C = \frac{m}{V}$	g/mL
Número de mol	$n = \frac{m}{MM}$	mol
Molaridade	$M = \frac{m}{MM.V}$	mol/L

Fonte: Autoria própria.

Onde: m = massa (g); V = volume (mL); MM = massa molar (g/mol).

Tabela 3.9 – Massas de cada ácido necessárias para o decaimento de 2 unidades do pH de 1m³ (1.000 litros) do efluente do FRE.

Molaridade usada no experimento	Ácido/massa molar	Quantidade (g/m ³)	Quantidade (Kg/m ³)
0,1 mol/L	H ₂ SO ₄ 98,079 g/mol	9807,90	9,81
0,2 mol/L		19615,80	19,62
0,3 mol/L		29423,70	29,42
0,4 mol/L		39231,60	39,23
0,5 mol/L		49039,50	49,04
1 mol/L		98079,00	98,08

2 mol/L		196158,00	196,16
3 mol/L		294237,00	294,24
4 mol/L		392316,00	392,32
0,1 mol/L		3645,80	3,65
0,2 mol/L		7291,60	7,29
0,3 mol/L		10937,40	10,94
0,4 mol/L	HCl	14583,20	14,58
0,5 mol/L	36,458 g/mol	18229,00	18,23
1 mol/L		36458,00	36,46
2 mol/L		72916,00	72,92
3 mol/L		109374,00	109,37
4 mol/L		145832,00	145,83
0,1 mol/L		6005,20	6,01
0,2 mol/L		12010,40	12,01
0,3 mol/L		18015,60	18,02
0,4 mol/L	CH ₃ COOH	24020,80	24,02
0,5 mol/L	60,052 g/mol	30026,00	30,03
1 mol/L		60052,00	60,05
2 mol/L		120104,00	120,10
3 mol/L		180156,00	180,16
4 mol/L		240208,00	240,21
0,1 mol/L		12675,10	12,68
0,2 mol/L		25350,20	25,35
0,3 mol/L		38025,30	38,03
0,4 mol/L	Cl ₂ Fe	50700,40	50,70
0,5 mol/L	126,751 g/mol	63375,50	63,38
1 mol/L		126751,00	126,75
2 mol/L		253502,00	253,50
3 mol/L		380253,00	380,25
4 mol/L		507004,00	507,00

Fonte: Autoria própria.

3.4 CONCLUSÕES

Esse estudo mostrou a remoção de P total, $P-PO_4^{3-}$, NTK, $N-NH_4^+$, $DBO_{5,20}$, DQO, SST, turbidez e coliformes termotolerantes de uma ETE piloto composta por um *wetland* francês (1º estágio) seguido por um filtro reativo de escória aciaria LD (BOF) (2º estágio). Comprovou-se que a combinação dessas tecnologias é eficaz na desfosfatação e na desinfecção do esgoto sanitário.

Verificou-se que as macrófitas *Typha domingensis* utilizadas no *wetland* francês possuem bons desempenhos e são favoráveis ao sistema de tratamento, sendo uma opção de baixo custo de implementação e manutenção. Sobre a formação da camada de lodo nos módulos do *wetland* francês, isso ocorreu após o terceiro mês de operação do sistema e se desenvolveu com mais eficiência após a submissão da taxa hidráulica de $0,6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$. O material acumulado na superfície apresentou-se como elemento fundamental no sistema *wetland* francês e auxiliou para uma distribuição uniforme do efluente sobre todo meio granular. Observou-se que a camada de lodo formada também colaborou de forma expressiva na remoção de matéria orgânica e de sólidos suspensos do esgoto sanitário tratado.

No FRE, a remoção de fósforo ocorreu pela dissolução de CaO da escória com a disponibilidade de íons de Ca^{2+} e o elevado pH do sistema. Verificou-se que o TDH tem relação direta com o pH final do efluente devido ao tempo de contato do meio líquido com o meio granular. Portanto, quanto maior o TDH, maior será o pH final.

As análises físico-químicas da ETE piloto ocorreram durante um período de 350 dias e foi verificado que, para a obtenção de valores de P total $< 1 \text{ mg/L}$ e de coliformes termotolerantes $\leq 0 \text{ NMP}/100\text{mL}$, é necessário que a taxa de aplicação hidráulica superficial seja $\leq 0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ no *wetland* francês e um tempo de detenção hidráulico $\geq$ que 3 dias no FRE.

A obtenção do valor de pH superior a 9 devido ao ambiente alcalino do FRE foi o único parâmetro que não atendeu à Resolução CONAMA nº 430/2011 (seção III, Art. 21). Esta resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Contudo, essa condição do efluente do FRE pode ser solucionada com a aplicação do processo de neutralização via acidificação ou com as aeração artificial.

Portanto, a ETE piloto apresentada provou que, com pequenas intervenções operacionais e com um sistema tecnológico de simples operação, é possível alcançar eficiências favoráveis no tratamento do esgoto sanitário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver, 2017.

ALTINBAS, M.; YANGIN, C.; OZTURK, I. Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters. **Water Science and Technology**. v.46, n.9, p.271-278, 2002. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0257>.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**, 2013. Brasília: ANA. 368p. 2013.

ANJALI, M. S., SHRIHARI, S., SUNIL, B. M. Experimental studies of slag filter for drinking water treatment. **Environmental Technology & Innovation**, 15, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100418>.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver, 2017.

ARSHAD, N. A. N. M.; HAMDAN, R. Study of Steel Slag Filter Unit as a Secondary Treatment System for Removing Total Phosphorus from Textile Industry Wastewater. **International Journal of Integrated Engineering**, v. 13, n. 3, p. 192–199, 2021. <https://doi.org/10.30880/ijie.2021.13.03.023>.

BARCA, C., GÉRENTE, C., MEYER, D., CHAZARENC, F., ANDRES, Y.. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. **Water Res.** 46 (7), 2376–2384, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.012>.

BARCA, C., MEYER, D., LIIRA, M., DRISSEN, P., COMEAU, Y., ANDRÈS, Y., CHAZARENC, F. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: Removal mechanisms and performance. **Ecological Engineering**, v. 68, p. 214–222, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.065>.

BARCA, C., TROESCH, S., MEYER, D., DRISSEN, P., ANDRÈS, Y., CHAZARENC, F. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in constructed wetlands: Two years of field experiments. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 549–556, 2013. <https://doi.org/10.1021/es303778t>.

BENZING, S., COUCEIRO, F., BARNETT, S., WILLIAMS, J. B., PEARCE, P., STANFORD, C. Impact of hydraulic retention time on phosphorus removal from wastewater using reactive media. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 12, p. 2920–2928, 2020. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.526>.

BERGER, C. Biochar and activated carbon filters for greywater treatment: comparison of organic matter and nutrient removal. Institutionen för energi och teknik, Department of Energy and technology, 2012. ISSN 1654-9392.

BLANCO, I., MOLLE, P., MIERA, L. E. S., ANSOLA, G. Basic Oxygen Furnace steel slag

aggregates for phosphorus treatment: Evaluation of its potential use as a substrate in constructed wetlands. **Water Research**, v. 89, p. 355–365, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.064>.

BOVE, P., CLAVEAU-MALLET, D., BOUTET, É., LIDA, F., COMEAU, Y. Development and modelling of a steel slag filter effluent neutralization process with CO₂-enriched air from an upstream bioprocess. **Water Research**, v. 129, p. 11-19, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.005>.

BRASIL. Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Diário Oficial da União. Brasília, 2011.

CAREY, D. E.; YANG, Y.; MCNAMARA, P. J.; MAYER, B. K. Recovery of agricultural nutrients from biorefineries. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 186–198, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.093>.

CASTRO, G. S. A., CRUSCIOL, C. A.C., COSTA, C. H. M., FERRARI NETO, J., MANCURSO, M. A. C. Surface application of limestone and calcium-magnesium silicate in a tropical no-tillage system. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, 2016. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162016005000034>.

CELIS, G. S. Participação da macrófita typha domingensis na remoção de nutrientes de esgoto sanitário em wetlands construídos. **Dissertação (mestrado)** - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 124, 2015.

CHEN, Y. C. Phosphorus and nitrogen removal from water using steel slag in soil-based low-impact development systems. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102385>.

CICHY, B., KUZ'DZ'AL, E. & KRZTON', H. Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. **Journal of Environmental Management**, 232, 421–427, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.072>.

CLAVEAU-MALLET, D., WALLACE, S., COMEAU, Y. Model of Phosphorus Precipitation and Crystal Formation in Electric Arc Furnace Steel Slag Filters. **Environ. Sci. Technol.** V. 46, 1465–1470, 2012. <https://doi.org/10.1021/es2024884>.

CLAVEAU-MALLET, D., COMEAU, Y. Chemical clogging and evolution of head losses in steel slag filters used for phosphorus removal. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 6, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12061517>.

CLAVEAU-MALLET, D., COURCELLES, B.; PASQUIER, P.; COMEAU, Y. Numerical simulations with the P-Hydroslag model to predict phosphorus removal by steel slag filters. **Water Research**, v. 126, p. 421-432, 2017. <https://doi.org/10.1021/es506164v>.

CLAVEAU-MALLET, D., LIDA, F., COLEAU, Y. Improving phosphorus removal of conventional septic tanks by a recirculating steel slag filter. **Water Quality Research Journal**, 50(3), p. 211-218, 2015. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2015.045>.

CLAVEAU-MALLET, D.; BOUTET, É.; COMEAU, Y. Steel slag filter design criteria for phosphorus removal from wastewater in decentralized applications. **Water Research**, v. 143, p. 28–37, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.032>.

CLAVEAU-MALLET, D.; SELTANI, H.; COMEAU, Y. Phosphorus removal and carbon dioxide capture in a pilot conventional septic system upgraded with a sidestream steel slag filter. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 1, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12010275>.

DALAHMEH, S. S., PELL, M., HYLANDER, L. D., LALANDER, C., VINNERÅS, B., JÖNSSON, H. Effects of changing hydraulic and organic loading rates on pollutant reduction in bark, charcoal and sand filters treating greywater. **Journal of Environmental Management**, v. 132, 338–345, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.11.005>.

DAN-ASABE B., YARO S.A., YAWAS D.S., AKU S.Y. Water displacement and bulk density relation methods of finding density of powdered materials. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v.2(9):5561–5566, 2013. ISSN: 2319-8753.

DECEZARO, S. T., WOLFF, D. B., ARAUJO, R. K., FACCENDA, H.B., PERONDI, T., SEZERINO, P. H. Vertical flow constructed *wetland* planted with *Heliconia psittacorum* used as decentralized post-treatment of anaerobic effluent in Southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 53, n. 13, p. 1131-1138, 2018.

DOTRO, G., LANGERGRABER, G., MOLLE, P., NIVALA, J., PUIGAGUT, J., STEIN, O., SPERLING, M. V. Treatment *Wetlands*. *Water Intelligence*, Online, v. 16, p. 154, 2017. <https://doi.org/10.2166/9781780408774>.

DRIZO, A.; CUMMINGS, J.; WEBER, D.; TWOHIG, E.; DRUSCHEL, G.; BOURKE, B. New evidence for rejuvenation of phosphorus retention capacity in EAF steel slag. **Environmental Science and Technology**, 42(16):6191-7, 2008. <https://doi.org/10.1021/es800232r>.

EDBERG, S.C.; RICE, E.W.; KARLIN, R.J.; ALLEN, M.J. *Escherichia coli*: the best biological drinking water indicator for public health protection. **J Appl Microbiol Symposium Supplement**, 88:106S-116S, 2000.

EDGAR, M., HAMDAN, N., MORALES, D., BOYER, T. H. Phosphorus removal by steel slag from tile drainage water: Lab and field evaluations. **Chemosphere**, V. 307, Part 3, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135850>.

ERGAIEG, K., BEN MILED, T. Full-scale Hybrid Constructed *Wetlands* Monitoring for Decentralized Tertiary Treatment of Municipal Wastewater. **Arabian Journal of Geoscience**. 14, 1407, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-07776-y>.

FERREIRA A., OLIVEIRA C., ROCHA F. The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate. **Journal of Crystal Growth**, 252 (4), 599–611, 2003.

- FERNÁNDEZ, A., TEJEDOR, C., CHORDI, A. Influence of pH on the elimination of fecal coliform bacteria in waste stabilization ponds. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 63, p. 317–320, 1992. <https://doi.org/10.1007/BF00475498>.
- FRANCY, D.S.; DARNER, R.A. Comparison of methods for determining *Escherichia coli* concentrations in recreational waters. **Water Research**, 34 (10): 2770–2778, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00031-2).
- GARCIA, X.; PARGAMENT, D. Reusing wastewater to cope with water scarcity: Economic, social and environmental considerations for decision-making. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 101, p. 154–166, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.05.015>.
- GE, Y., WANG, X., ZHENG, Y., DZAKPASU, M., ZHAO, Y., XIONG, J. Functions of slags and gravels as substrates in large-scale demonstration constructed *wetland* systems for polluted river water treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 17, p. 12982–12991, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4573-9>.
- GOMES, H. I., ROGERSON, M., BURKE, I. T., STEWART, D. I., MAYES, W. M. Hydraulic and biotic impacts on neutralisation of high-pH waters. **Science of the Total Environment**, 601–602, 1271–1279, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.248>.
- GOMES, H. I.; FUNARI, V.; MAYES, W. M.; ROGERSON, M.; PRIOR, T. J. Recovery of Al, Cr and V from steel slag by bioleaching: Batch and column experiments. **Journal of Environmental Management**, v. 222, n. January, p. 30–36, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.056>.
- GONG, L., ZHAO, X.; ZHU, G. Pathways of Nitrogen and Phosphorus Utilization and Removal from Cyanobacteria Wastewater by Combining Constructed *Wetlands* with Aerobic Reactors. **Sustainability**, 14, 8819, 2022. <https://doi.org/10.3390/su14148819>.
- GROOT, K.; WOLKE, J.C.K.; JANSEN, J.A. Calcium phosphate coating: alternatives to plasma spray. **Bioceramics**, v. 11, p. 41–43, 1998.
- HE, K., LV, T., WU, S., GUO, L., AJMAL, Z., LUO, H., DONG, R. Treatment of Alkaline Stripped Effluent in Aerated Constructed *Wetlands*: Feasibility Evaluation and Performance Enhancement, **Water**, 8(9), 386, 2016. <https://doi.org/10.3390/w8090386>.
- HOCHREIN, O., KNIEP, R., ZAHN, D. Atomistic Simulation study of the Order/Disorder (Monoclinic to Hexagonal) Phase transition of hydroxyapatite. **Chemistry of Materials**, 17, 1978–1981, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm0401903>.
- HUKARI, S.; HERMANN, L.; NÄTTORP, A. From wastewater to fertilisers - Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1127–1135, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.064>.
- HUSSAIN, S. I., BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., JAMIESON-HANES, J. H., WOOTTON, B., BALCH, G., HIGGINS, J. Mechanisms of phosphorus removal in a pilot-scale constructed

wetland/bof slag wastewater treatment system. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 4, 2015. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0376>.

HUSSAIN, S. I., BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., OLDING, D. Phosphorus Removal from Lake Water Using Basic Oxygen Furnace Slag: System Performance and Characterization of Reaction Products. **Environmental Engineering Science**, V. 31, N. 11, 2014. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0074>.

JORDÃO, EDUARDO PACHECO; PESSÔA, CONSTANTINO ARRUDA. Tratamento de esgotos domésticos. 6 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011. 1050 p.

KADLEC, R. H., KNIGHT, R. L. Treatment *Wetlands*. Lewis Publishers, USA (Flórida), pp. 893, 1996.

KANIA, M., GAUTIER, M., IMIG, A., MICHEL, P., GOURDON, R. Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French Vertical Flow Constructed *Wetlands* sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 464–473, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.440>.

KHAN U. M, KUMAR A, ZALAZNIK A, KHALIL N. French Type Constructed *Wetlands* for Sewage Treatment: Experiences from the SWINGS Prototype in India. **Current World Environment**, 17(2), 2022. <https://doi.org/10.12944/CWE.17.2.16>.

KHAJAH, M., BYDALEK, F., BABATUNDE, A. O., AL-MATOUQ, A., WENK, J., WEBSTER, G. Nitrogen removal performance and bacterial community analysis of a multistage step-feeding tidal flow constructed *wetland*. **Frontiers in Water**, v. 5, 2023. <https://doi.org/10.3389/frwa.2023.1128901>.

KHOMENKO, O.; DOTRO, G., JEFFERSON, B., COULON, F., FERNÁNDEZ, Y. B. Influence of sludge layer properties on the hydraulic behaviour of gravel-based vertical flow constructed *wetlands* for primary treatment of sewage. **Science of the Total Environment**, v. 691, p. 1137–1143, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.121>.

KIM, B., GAUTIER, M., RIVARD, C., SANGLAR, C., MICHEL, P., GOURDON, R. Effect of aging on phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed *wetland*. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 8, p. 4903–4910, 2015. <https://doi.org/10.1021/es506164v>.

KOCZAN, J. M. LENNEMAN, B. R., MCGRATH, M. J., SUNDIN, G. W. Cell surface attachment structures contribute to biofilm formation and xylem colonization by *Erwinia amylovora*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 19, p. 7031–7039, 2011. <https://doi.org/10.1128/AEM.05138-11>.

KÕIV, M., MAHADEO, K., BRIENT, S., CLAVEAU-MALLET, D., & COMEAU, Y. Treatment of fish farm sludge supernatant by aerated filter beds and steel slag filters - effect of organic loading rate. **Ecological Engineering**, 94, 190–199, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.005>.

LANGERGRABER, G., DOTRO, G., NIVALA, J., RIZZO, A., STEIN, O. R. *Wetland Technology - Practical Information on the Design and Application of Treatment Wetlands*. Scientific and Technical Report Series No. 27, 2021.

LEGEROS, R. Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. Monographs in oral science. Monographs in oral science Basel; New York: Karger. 15: 201 p. 1991. ISBN: 978-3-8055-5236-3.

LI, J., WU, B., Zhou, X., CHAI, X. Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, 264-274, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.007>.

LIU, B., GIANNIS, A., ZHANG, J., CHANG, V. W. C., WANG, J. Y. Characterization of induced struvite formation from source-separated urine using seawater and brine as magnesium sources. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p. 2738–2747, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.025>.

LIU, X., YANG, S., LIU, S., YANG, Y. Performance and mechanism of phosphorus removal by slag ceramsite filler. **Process Safety and Environmental Protection**, V. 148, 858-866, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.02.016>.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering - Treatment and reuse*. 4th edition, McGraw-Hill, USA (New York), 2003.

MOLLE, P., LATUNE, R. L., RIEGEL, G., ESSER, D., MANGEOT, L. French vertical-flow constructed *wetland* design: adaptations for tropical climates. **Water Sci Technol**, 71(10):1516-23, 2015. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.133>.

MONTALVO, D., MCLAUGHLIN, M. J., DEGRYSE, F. Efficacy of Hydroxyapatite Nanoparticles as Phosphorus Fertilizer in Andisols and Oxisols. **Soil Fertility & Plant Nutrition**, 79:551–558, 2015. <https://doi.org/10.2136/sssaj2014.09.0373>.

MOURA, F. N. Síntese e Caracterização de Recobrimentos de Monetita e Hidroxiapatita Parcialmente Substituída com Zinco. (Tese de doutorado). - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2012.

NANCOLLAS, G. H. Kinetics of crystal growth from solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 3–4, 335–339, 1968. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90170-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(68)90170-X).

NGATIA, L.; TAYLOR, R. Phosphorus Eutrophication and Mitigation Strategies. **Phosphorus - Recovery and Recycling**, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79173>.

NIVALA, J.; KNOWLES, P., DOTRO, G., GARCÍA, J., WALLACE, S. Clogging in subsurface-flow treatment *wetlands*: Measurement, modeling and management. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1625–1640, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.051>.

NIWAGABA, C. B., DINNO, P., WAMALA, I., DALAHMEH, S. S., LALANDER, C., JÖNSSON, H. Experiences on the implementation of a pilot grey water treatment and reuse based system at a household in the slum of Kyebando-Kisalosallo, Kampala. **Journal of Water Reuse and Desalination**. 294–307, 2014. <https://doi.org/10.2166/wrd.2014.016>

OHLINGER, K. N.; YOUNG, Y. M.; SCHROEDER, E. D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v.125, n.8, p.730-737, 1999. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1999\)125:8\(730\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:8(730)).

QASWAR, M., AHMED1, W., JING, H., HONGZHU, F., XIAOJUN, S., XIANJUN, J., KAILOU, L., YONGMEI, X., ZHONGQUN, H., ASGHAR, W., SHAH, A., ZHANG, H. Soil carbon (C), nitrogen (N) and phosphorus (P) stoichiometry drives phosphorus lability in paddy soil under long-term fertilization: A fractionation and path analysis study. **PLoS ONE**, v. 14, n. 6, p. 1–20, 2019. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0218195>.

SAEED, T., MIAH, M. J., KHAN, T., AND OVE, A. Pollutant Removal Employing Tidal Flow Constructed Wetlands: Media and Feeding Strategies. **Chemical Engineering Journal**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122874>.

SALEEM, M. U., KHAN, S. J., SHAHZAD, H. M. A., ZESHAN. Z. Performance evaluation of integrated anaerobic and aerobic reactors for treatment of real textile wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, V. 19, p.10325–10336, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03830-0>.

SENGUPTA, S.; NAWAZ, T.; BEAUDRY, J. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 155–166, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0013-1>.

SEZERINO, P H., PELISSARI, C. *Wetlands* construídos como ecotecnologia para o tratamento de águas residuárias: experiências brasileiras, 1.ed. - Curitiba: Brazil Publishing, 2021. ISBN 978-65-5861-293-3.

SHILTON, A., CHEN, L., ELEMETRI, I., PRATT, C., PRATT, S. Active slag filters: rapid assessment of phosphorus removal efficiency from effluent as a function of retention time. **Environmental Technology** v. 34, No. 2, p. 195–200, 2013. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.689365>.

SIMHA, P.; GANESAPILLAI, M. Ecological Sanitation and nutrient recovery from human urine: How far have we come? A review. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 3, p. 107–116, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.12.001>.

SINGH, S. K., REKHA, P., SURYA, M. Utilization of Linz–Donawitz slag from steel industry for waste minimization. **Journal of Material Cycles and Waste Management**. V. 22, p. 611–627, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-00981-z>.

TANSEL, B.; LUNN, G.; MONJE, O. Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium ammonia phosphate interactions. **Chemosphere**, v.194, p.504-514, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.004>.

TAO, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, T.; YOU, Z.; SHAH, K.J.; KIM, H. Application of Reeds as Carbon Source for Enhancing Denitrification of Low C/N Micro-Polluted Water in Vertical-Flow Constructed Wetland. **Appl. Sci.**, 12, 6756, 2022. <https://doi.org/10.3390/app12136756>.

TREIN, C. M., BANC, C., MACIEJEWSKI, K., MOTTA, A. M., GOURDON, R., MOLLE, P., GAUTIER, M., VON SPERLING, M. French vertical flow treatment wetlands in a subtropical climate: Characterization of the organic deposit layer and comparison with systems

in France. **Science of the Total Environment**, v. 742, p. 140608, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140608>.

VAN DER HOEK, J. P.; DUIJFF, R.; REINSTRA, O. Nitrogen recovery from wastewater: Possibilities, competition with other resources, and adaptation pathways. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 12, 2018. <https://doi.org/10.3390/su10124605>.

VARKEY, A.J., DLAMINI, M.D., MANSUETUS, A.B., TIRUNEH, A.T. Germicidal Action of some metals/metal ions in combating *E.coli* bacteria in Relation to their electro-chemical properties. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, 2013. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.512119>.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1995. 240 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 1.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 1, 2005. 452p

VON SPERLING, M.; SEZERINO, P. H. Dimensionamento de *wetlands* construídos no Brasil. **Publicação online Boletim Wetlands Brasil**. Boletim *Wetlands* Brasil, Edição Especial, dezembro, 2018.

VU, M. T.; NGUYEN, L. N.; JOHIR, M. A. H.; NGO, H. H.; SKIDMORE, C.; FONTANA, A.; GALWAY, B.; BUSTAMANTE, H.; NGHIEM, L. D. Phosphorus removal from aqueous solution by steel making slag – Mechanisms and performance optimisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124753>.

WANG, T.; XIAO, L.; LU, H.; LU, S.; ZHAO, X.; LIU, F. Effect of the Influent Substrate Concentration on Nitrogen Removal from Summer to Winter in Field Pilot-Scale Multistage Constructed *Wetland*-Pond Systems for Treating Low-C/N River Water. **Sustainability**, 13, 12456, 2021. <https://doi.org/10.3390/su132212456>.

WEBER, D.; DRIZO, A.; TWOHIG, E.; BIRD, S.; ROSS, D. Upgrading constructed *wetlands* phosphorus reduction from a dairy effluent using EAF steel slag filters. **Water Science & Technology**, 56(3):135–143, 2007. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.513>.

WINKER, M., VINNERÅS, B., MUSKOLUS, A., ARNOLD, U., CLEMENS, J. Fertiliser products from new sanitation systems: Their potential values and risks. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 18, p. 4090–4096, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.024>.

WU, F., YU, Q., GAUVIN, F., BROUWERS, H. J. H., LIU, C. Phosphorus removal from aqueous solutions by adsorptive concrete aggregates. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123933>.

YILDIRIM, I. Z., PREZZI, M. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. **Advances in Civil Engineering**, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/463638>.

ZANCHETA, P. G. **Recuperação e tratamento da urina humana para uso agrícola**. 2007. 83 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

ZUO M, RENMAN G, GUSTAFSSON, J. P. KLYSUBUN, W. Dual slag filters for enhanced phosphorus removal from domestic wastewater: performance and mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, V. 25, p. 7391-7400, 2018.

WANG, T.; XIAO, L.; LU, H.; LU, S.; ZHAO, X.; LIU, F. Effect of the Influent Substrate Concentration on Nitrogen Removal from Summer to Winter in Field Pilot-Scale Multistage Constructed *Wetland*-Pond Systems for Treating Low-C/N River Water. **Sustainability**, 13, 12456, 2021. <https://doi.org/10.3390/su132212456>.

Apêndice I

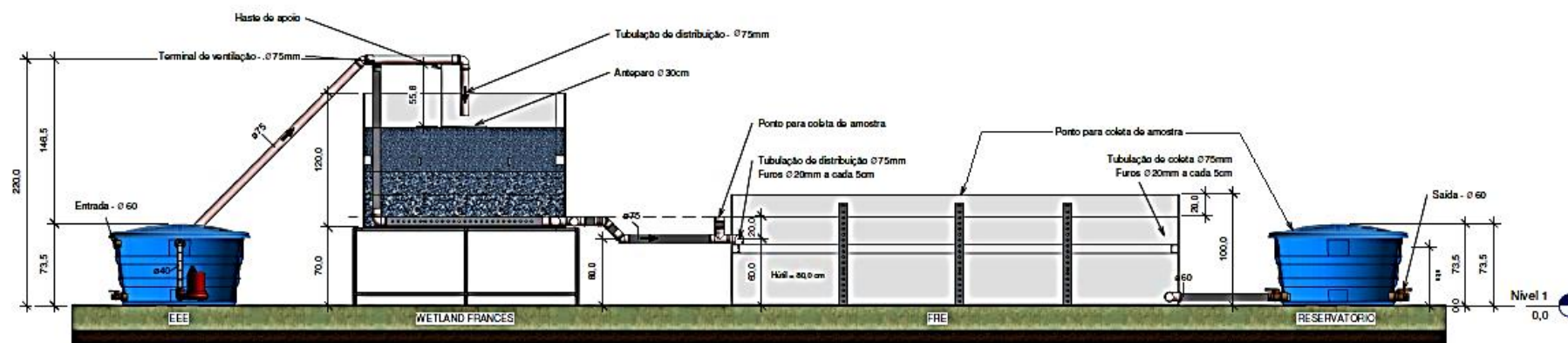


Figura 3.46: Desenho da vista lateral da ETE piloto (wetland francês + filtro reativo de escória).

Fonte: Autoria própria.

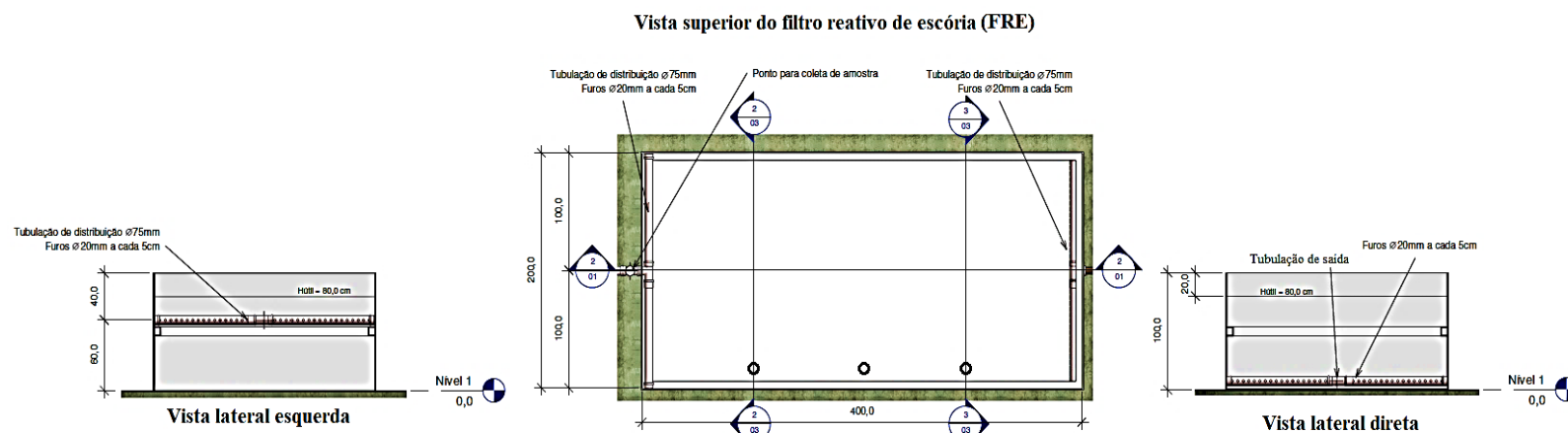


Figura 3.47: Desenho da vista lateral esquerda, direita e superior do filtro reativo de escória.

Fonte: Autoria própria.



Figura 3.48: Tubulação de distribuição do esgoto na entrada do FRE.
Fonte: Autoria própria.



Figura 3.49: Instalação dos pontos de coleta no FRE.
Fonte: Autoria própria.

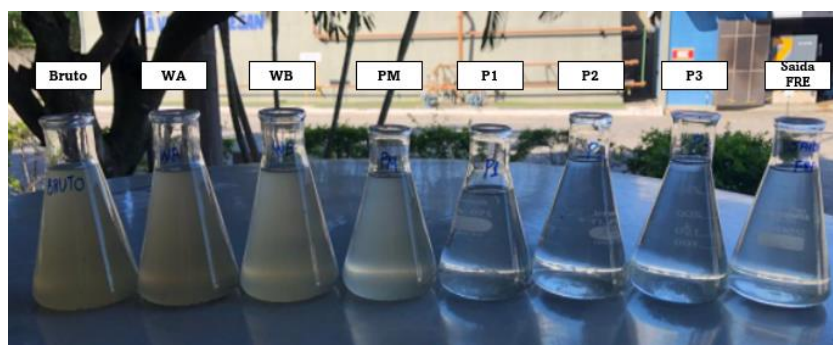


Figura 3.50: Demonstração da turbidez de todos os pontos da ETE piloto após 183 dias do início de funcionamento da ETE piloto.
Fonte: Autoria própria.



Figura 3.51: Turbidez da saída do FRE após 2 meses de operação.
Fonte: Autoria própria.

Capítulo 4

Caracterização estrutural e morfológica dos cristais precipitados em um filtro reativo de escória de aciaria LD (BOF) aplicado ao tratamento de esgoto sanitário

Caracterização estrutural e morfológica dos cristais precipitados em um filtro reativo de escória de aciaria LD (BOF) aplicado ao tratamento de esgoto sanitário

RESUMO

Foram investigadas as estruturas cristalinas e morfológicas dos cristais precipitados em um filtro reativo de escória de aciaria LD (BOF) utilizado no pós-tratamento do efluente de um *Wetland* francês que trata esgoto sanitário. Para tanto, foram empregadas técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os índices cristalinos de cada amostra foram determinados através dos difratogramas de DRX e do *software* CELREF, mediante o que foram calculados os parâmetros de rede e o volume das células unitárias referentes a cada estrutura cristalina presente em cada amostra. Através dos difratogramas de DRX foram identificados os cristais: calcita (CaCO_3), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), newberrita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e monetita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})$). Verificou-se que os parâmetros cristalográficos das amostras são similares aos das fichas referenciais de cada cristal, o que permite que se as classifique como materiais cristalinos e de alta pureza. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) detectou-se a formação de cristais na superfície dos grãos de escória. Além disso, observou-se também que, em todos os pontos do FRE, ocorreu a formação de biofilme sobre o meio granular. De acordo com os cristais identificados, é possível se afirmar que o material obtido é passível de ser utilizado na agricultura como um fertilizante rico em cálcio e fósforo. O presente estudo enquadra-se no contexto da economia circular, visto que é apresentada uma alternativa para o reaproveitamento de um coproduto da indústria siderúrgica no tratamento de esgoto e na reciclagem de nutrientes na agricultura.

Palavras-chaves: Esgoto sanitário, fósforo, escória de aciaria, cristalização, CELREF, cristalografia e difração de raios X (DRX).

Resumo gráfico

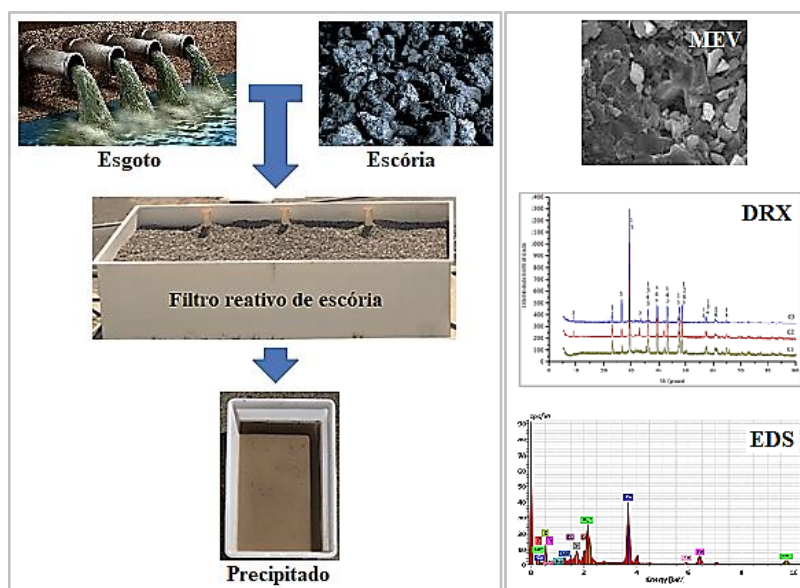


Figura 4.1: Resumo gráfico do capítulo 4.

Fonte: Autoria própria.

4.1 INTRODUÇÃO

A descarga excessiva de esgoto nos corpos d'água sem o devido tratamento e com elevadas concentrações de fósforo gera perda da qualidade dos ambientes aquáticos, principalmente pelo surgimento do processo de eutrofização (Wang & Yu, 2021). Para evitar o descarte do fósforo de maneira incorreta, são necessárias a desfosfatação e a desinfecção do esgoto sanitário (Barca *et al.*, 2014). Das metodologias mais aplicadas para a remoção do fósforo, incluem-se o método biológico, a adsorção física, a eletrodialise, a troca iônica, a precipitação química e a cristalização (Othman *et al.*, 2018).

Uma alternativa eficaz de tratamento de esgoto em regiões descentralizadas é o uso de filtros reativos removedores de fósforo que utilizam no seu recheio materiais compostos por elementos químicos como o cálcio, que, em razão de ter alta finalidade de ligação química com o fósforo, levará à ocorrência dos mecanismos de adsorção química seguida pela precipitação e cristalização (Vu *et al.*, 2021; Claveau-Mallet & Comeau, 2020; Hussain *et al.*, 2015; Barca *et al.*, 2018; Barca *et al.*, 2014; Barca *et al.*, 2012).

Em filtros reativos preenchidos com escórias de aço para a remoção de fósforo no esgoto, o fósforo é transferido da fase líquida para a fase sólida, a sua remoção parcial no sistema de tratamento pode ocorrer por meio de descargas hidráulicas do líquido contido nos interstícios do meio granular composto pela escória (filtro reativo) e a recuperação dos seus cristais pode ocorrer por decantação ou filtração. Entretanto, uma grande quantidade de fósforo removido do esgoto permanecerá no interior do filtro reativo, adsorvida na superfície dos grãos de escória, sendo removida somente quando há a saturação da escória com fósforo. Quando o processo ocorre sob controle, os cristais produzidos possuem melhor qualidade nos aspectos cristalinos, tornando-o um produto rico em fósforo, tendo assim um potencial uso como fertilizante agrícola, com a capacidade de enriquecimento nutricional do solo (Pytko-Woszczylo *et al.*, 2022; Hamdan *et al.*, 2021; Kasprzyk & Gajewska, 2019; Barca *et al.*, 2018).

A precipitação química do fósforo o separa pela reação de precipitação entre ortofosfato e íons metálicos (Pinatha *et al.*, 2020). Dentre essas tecnologias, estão os filtros reativos de escória (FRE), que utilizam um coproduto da indústria siderúrgica como material adsorvente do fósforo. Para a indústria da produção do aço, essa aplicabilidade é considerada sustentável e benéfica devido à grande produção de escória nas usinas, tornando-se necessário o descarte de maneira ecologicamente correta, evitando os passivos ambientais (Branca *et al.*, 2020; Yao *et al.*, 2018; Jiang *et al.*, 2018; Barella *et al.*, 2014).

A indústria siderúrgica produz grande quantidade de aço, gerando consequentemente grandes volumes de subprodutos/coprodutos, dentre eles, as escórias. Escória é um material obtido após o processo de lingotamento contínuo e da fundição do aço. As tipologias das escórias possuem suas variações de acordo com o refino aplicado, sendo esses tipos: LD (*Linz-Donawitz*) ou BOF (*Blast Oxygen Furnace*) – utiliza o conversor à oxigênio; EAF (*Electric Arc Furnace*) – utiliza o forno a arco elétrico; e OH (*Open Heart*) – utiliza o forno Siemens-Martin (Iacobescu *et al.*, 2016; Kriskova *et al.*, 2012).

A remoção de fósforo do esgoto utilizando escória ocorre principalmente pela dissolução de CaO da escória, seguida pela precipitação de fosfato de cálcio e pela adsorção de fosfato em hidróxidos metálicos. Nos estudos já realizados, são investigadas as condições experimentais

com relação à eficiência da desfosfatação e desinfecção do esgoto. Esses parâmetros envolvem a granulometria da escória, a tipologia, o tamanho do filtro, o pH e o tempo de detenção hidráulica aplicado ao sistema. A remoção do fósforo do esgoto sanitário é de suma importância para a proteção ambiental e é capaz ser realizada por meio do tratamento de um resíduo com outra espécie de resíduo, processo que pode ser inserido no conceito de economia circular (Claveau-Mallet & Comeau, 2020; Liu *et al.*, 2019; Barca *et al.*, 2018; Gomes *et al.*, 2017; Claveau-Mallet *et al.*, 2017; Hussain *et al.*, 2015).

Nos filtros reativos de escória, o pH e a alcalinidade são os parâmetros de monitoramento importantes para a eficiente remoção de fósforo do esgoto sanitário. O pH é importante no controle da remoção de fósforo durante os processos de adsorção e de dessorção, ou seja, a remoção de fósforo total (FT) depende diretamente do ajuste dos valores de pH do meio (Ndegwa *et al.*, 2003). Devido ao seu alto teor de cálcio e alcalinidade, a precipitação de fosfato de cálcio (Ca-P) tem sido descrita como o principal mecanismo de remoção de P desses tipos de escória (Barca *et al.*, 2012). Muitas escórias exibem uma resposta alcalina na água como resultado da dissolução da guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiCaO}_7$) e de outros minerais de silicato que geram condições favoráveis para a precipitação. Barca *et al.*, (2012) indicam que a hidroxiapatita (HAP) seja o resultado primário da precipitação do fósforo na superfície da escória EAF e da escória de aciaria BOF. Já outros autores abordam que inicialmente é formada a fase Ca-P e posteriormente ocorrem as mudanças para a fase HAP cristalina (Valsami-Jones, 2001).

Já é de conhecimento que as diferentes fases cristalinas ou amorfas formadas nos filtros reativos são intercorrentes aos diversos parâmetros existentes no processo, em que a recuperação de íons de fosfato ocorre pela precipitação de cristais como calcita (CaCO_3), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), newberita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), monetita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})$) e fosfato octacálcio ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Claveau-Mallet & Comeau, 2020; Barca *et al.*, 2018; Zuo *et al.*, 2018). A calcita é uma forma cristalina comum de carbonato de cálcio natural (PDF 5-586). Sua aplicação na agricultura é funcional na área dos fertilizantes como corretor da acidez do solo, em que a adição desse material aumenta o pH (Manan & Aziz, 2018).

Na agricultura, a acidificação do solo pode ser minimizada ou interrompida por meio de materiais compostos com características de óxidos, hidróxidos, carbonatos e silicatos de Ca e/ou Mg. A Figura 4.2 apresenta como o ânion desses materiais com características básicas reage com a acidez do solo para neutralizá-la. O CaCO_3 é quem reage e neutraliza o solo ácido, em que o carbonato (CO_3) reage com a acidez gerando água e dióxido de carbono (CO_2). O gás dióxido de carbono é liberado para a atmosfera e essa reação química ocorre até que toda a cal seja reagido (Anderson *et al.*, 2013).

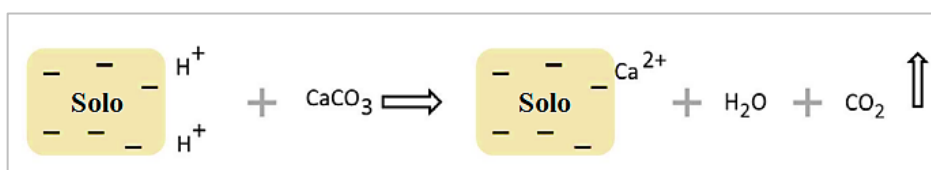


Figura 4.2: Mecanismo da acidez do solo reagindo com a cal para de transformar em água e dióxido de carbono. Fonte: Anderson *et al.*, (2013).

Essa elevação do pH melhora a eficácia da fertilidade do solo e proporciona o melhor desempenho das plantas na captação dos nutrientes, como o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K). Essa etapa de preparo do solo é chamada de calagem (Zaharah *et al.*, 1996).

Já a hidroxiapatita, diferentemente da calcita, possui em sua estrutura molecular os elementos cálcio e fósforo, também se tornando um material benéfico na utilização como fertilizante agrícola. A hidroxiapatita é um fertilizante de liberação controlada que favorece o crescimento saudável da planta por possuir o macronutriente fósforo em sua composição (Xiong *et al.*, 2018; Chein & Menon, 1995).

O termo apatita refere-se a um grupo de compostos com fórmula geral $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, de forma que M^{2+} é um metal e Z^- são ânions. O nome específico de cada apatita depende dos elementos ou radicais M, X e Z. A hidroxiapatita tem a estrutura molecular da apatita, em que M é cálcio (Ca^{2+}), X é fósforo (P^{5+}) e Z é um radical hidroxila (OH^-). A estequiometria da HAP tem razão atômica Ca/P é 1,67, com 39% Ca, 18,5% P e 3,38% OH em peso (Rivera-Muñoz, 2011).

A hidroxiapatita cristaliza no sistema hexagonal, com algumas exceções no sistema monoclinico. O sistema pertence ao grupo espacial hexagonal P63/m, com simetria rotacional hexagonal e um plano refletor, com parâmetros de célula unitária de $a=b=9,418 \text{ \AA}$ e $c=6,885 \text{ \AA}$. A Figura 4.3 apresenta uma célula unitária de hidroxiapatita (Rivera-Muñoz, 2011):

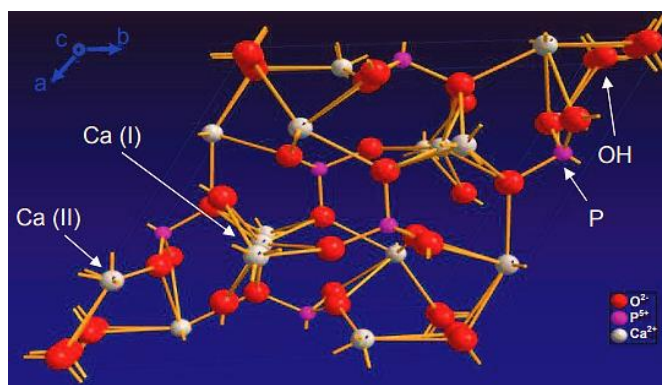


Figura 4.3: Estrutura cristalina da hidroxiapatita.

Fonte: Rivera-Muñoz, (2011).

A estrutura cristalina da hidroxiapatita é composta por um arranjo tetraédrico de fosfatos PO_4^{3-} , que formam a estrutura da célula básica. Dois dos oxigênios estão alinhados com o eixo c e os outros dois estão no plano horizontal. Dentro da célula unitária, os fosfatos são divididos em duas camadas com alturas de 1/4 e 3/4, resultando na formação de dois tipos de canais ao longo do eixo c, designados A e B (Rivera-Muñoz, 2011).

Investigar as características cristalinas dos precipitados formados no filtro reativo de escória (FRE) é de suma importância, visto que a eficiência da solubilidade do material e da liberação dos nutrientes presentes é dependente dos índices cristalinos existentes. Sendo assim, o objetivo deste capítulo foi investigar as estruturas cristalinas e morfológicas dos cristais precipitados no filtro reativo de escória de aciaria LD (BOF) utilizado para remover fósforo do esgoto sanitário. Essa investigação se dará por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os índices cristalinos de cada amostra serão determinados através dos difratogramas de DRX e do *software Celref*, no qual serão calculados os parâmetros de rede e

o volume das células unitárias referentes a cada estrutura cristalina presente na amostra. Por fim, eles serão comparados com os índices de referência de cada cristal.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF) antes do processo

A escória de aciaria LD (BOF) utilizada no FRE foi disponibilizada pela empresa Arcelor Mittal na granulometria de 19-32mm. A densidade aparente foi calculada conforme descrito pela Equação 4.1 (Dan-Asabe *et al.*, 2013). Um recipiente cilíndrico com volume conhecido (V_2) foi usado. Nele, uma porção de escória foi colocada até que alcançasse a sua capacidade total e essa massa foi pesada (M). Posteriormente, foi colocada no recipiente água destilada até a sua capacidade total, conforme a Equação 4.1:

$$D_a = \frac{M}{V_2 - V_1} \quad (4.1)$$

Onde: M = massa (g), V_2 e V_1 são os volumes (cm^3) do recipiente e o inserido até a capacidade total do recipiente, respectivamente.

Calculou-se a porosidade da escória através da Equação 4.2. Foi utilizado um recipiente com volume conhecido, chamado de volume total. Esse recipiente foi preenchido com escória, sendo considerado que o volume da escória é o mesmo volume conhecido. Inseriu-se água no recipiente junto com escória, até o limite máximo, de forma que todos os vazios da escória ficassem preenchidos com água. Após essa etapa, toda a água foi retirada e foi medido o seu volume, chamado de volume dos vazios.

$$\text{Porosidade} = \frac{V_{\text{vazios}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.2)$$

Onde: V_{vazios} = volume dos vazios (L) e V_{total} = volume total do recipiente (L).

Para a etapa de caracterização, a escória foi lavada com água potável para a remoção das partículas aglomeradas. Após esse processo, o material passou por secagem a 105°C por um período de 24 h (Barca *et al.*, 2014). Foi necessário diminuir a granulometria do material para a caracterização mineralógica. A etapa de moagem desenvolveu-se no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção (LEMAC) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) com o uso do britador de mandíbula, moinho de mandíbula e moinho de argola. Vale ressaltar que, antes de iniciar o procedimento no moinho de argola, o porta-amostra foi higienizado e seco em estufa para a eliminação das possíveis contaminações e da umidade. Após a obtenção da escória em formato de pó, a sua composição elementar foi determinada usando a Fluorescência de raios X (FRX) por meio de um espectrômetro Shimadzu (EDX-720).

4.2.2 Parque experimental

O experimento foi realizado no Parque Experimental de Saneamento de Araçás em uma das Estações de Tratamento de Esgoto da CESAN, localizada no bairro Araçás, município de Vila Velha, Estado do Espírito Santo (20°22'48"S; 40°19'31"W). A ETE piloto (*wetland* francês + filtro reativo de escória) foi composta pela associação em série dos seguintes componentes (Figura 4.4):

- uma estação elevatória de esgoto com volume total de 1000 litros, construída em fibra de vidro e duas bombas peristálticas;
- um *wetland* francês composto por dois módulos com seção quadrada construídos em fibra de vidro;
- um painel elétrico composto por dois temporizadores, responsável pelo controle da alimentação do sistema através das bombas peristálticas;
- um filtro reativo de escória (FRE), construído em fibra de vidro;
- tubulações, conexões e registros esfera, todos de 75 mm e em PVC;
- um reservatório com volume total de 1000 litros construído em fibra de vidro, usado no recebimento e no descarte do efluente do FRE.

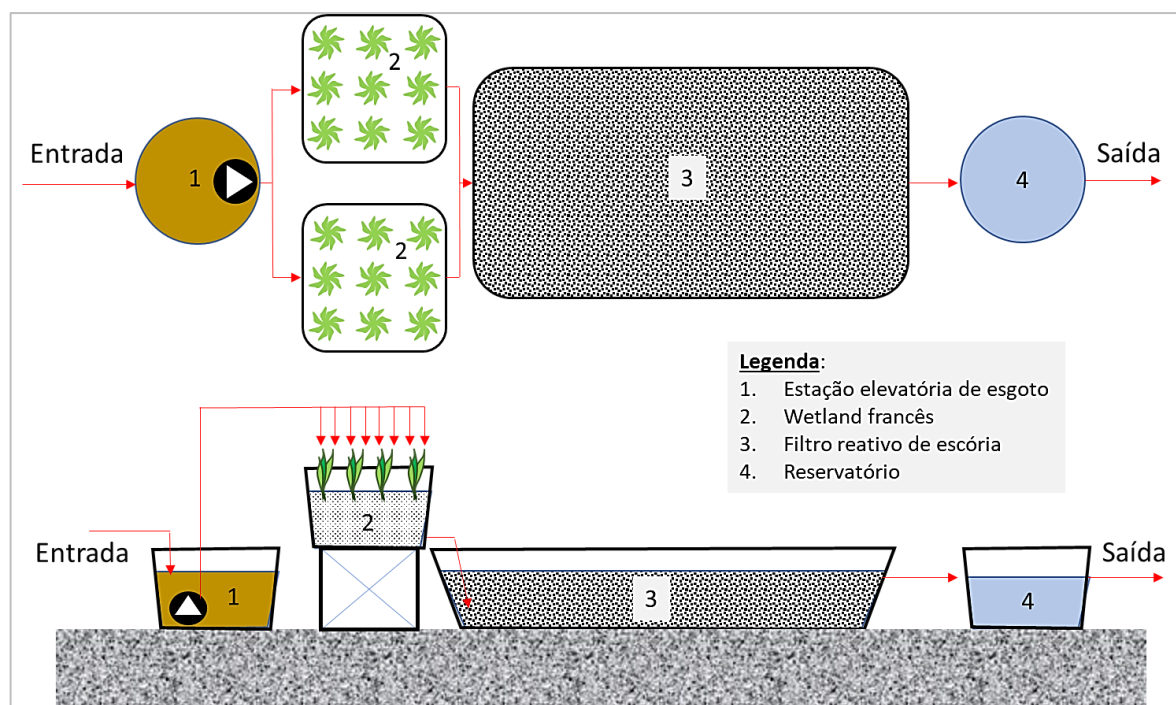


Figura 4.4: Croqui da ETE piloto.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.5 apresenta a imagem sistema completo da ETE piloto (*wetland* francês + FRE):

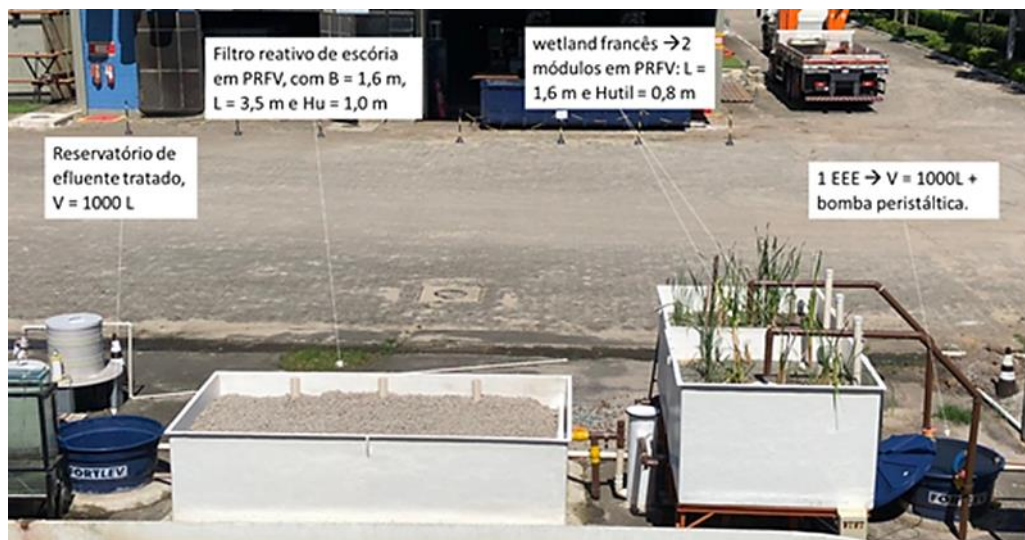


Figura 4.5: Sistema completo da ETE piloto (*wetland* francês + FRE).

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 *Wetland* francês

A principal função do *wetland* francês na ETE piloto foi a minimização da matéria orgânica e dos sólidos do esgoto sanitário. O sistema *wetland* francês foi construído em dois blocos idênticos, ambos com escoamento vertical, com dimensões 1,80 x 1,80 x 1,20m (comprimento x largura x altura). Ambos os reservatórios foram compostos por três camadas de brita de diferentes granulometrias, são elas: 1) camada de filtração (brita 0, dimensões de 2,36 a 12,5 mm); 2) camada de transição (brita 2, dimensões de 9,5 a 31,5 mm); e 3) camada de drenagem (brita 3, dimensões de 19 a 50 mm). A altura total do meio suporte, somando-se com as três camadas descritas, foi de 0,90 m. Os dois módulos foram vegetados com mudas de *Typha domingensis*, de acordo com a metodologia descrita por Von Sperling & Sezerino (2018).

A Figura 4.6 apresenta o corte de um dos módulos do *wetland* francês.

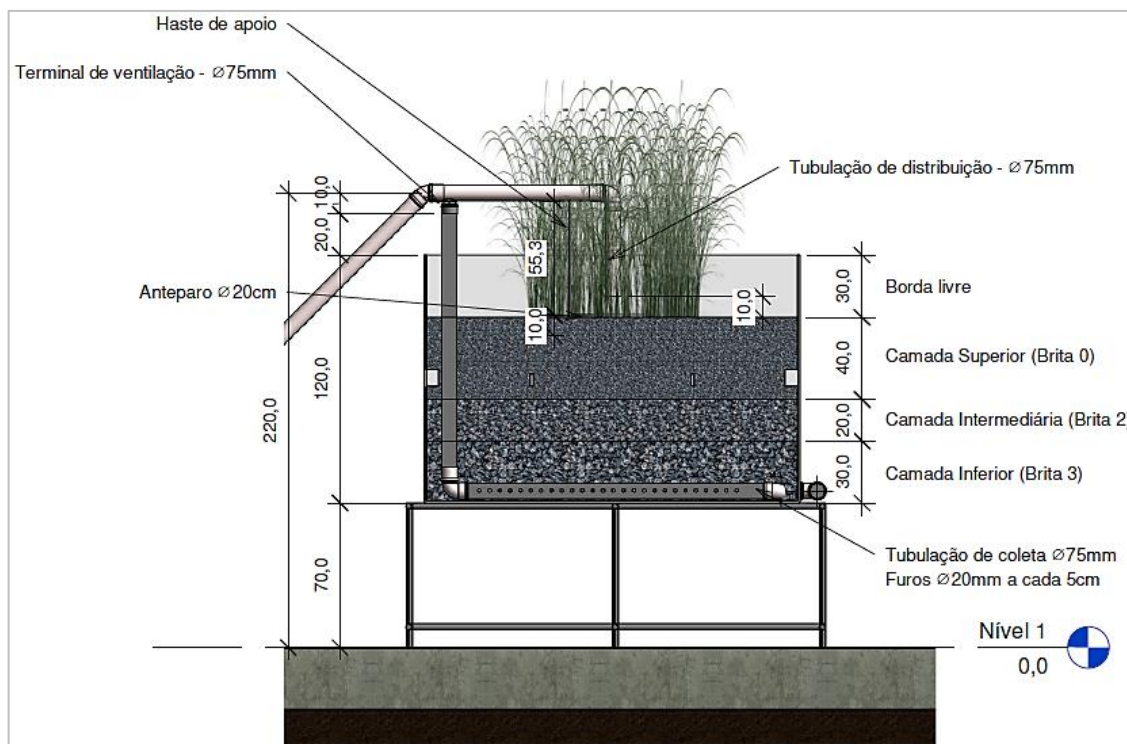


Figura 4.6: Corte de um dos módulos do *wetland* francês.
Fonte: Autoria própria.

O esgoto sanitário utilizado na pesquisa foi proveniente da saída do tratamento preliminar da ETE Araçás, composto por um gradeamento fino seguido de desarenação. Ele foi continuamente inserido na estação elevatória, onde havia duas bombas centrífugas responsáveis por direcionar o esgoto para cada módulo do *wetland* francês. Em ambos os módulos, o esgoto foi inserido na parte superior do meio suporte, em um ponto específico ao centro de cada compartimento onde foi instalada uma placa de dissipação de energia (para evitar a erosão do meio suporte). O líquido percolava da superfície do leito de brita até o fundo, onde foi instalada uma tubulação para drenar esse líquido para fora do sistema. O controle da carga hidráulica sobre os dois módulos do *wetland* francês foi realizado por meio de dois temporizadores automáticos reguláveis, acoplados ao comando das bombas centrífugas no painel elétrico. Os dois módulos do *wetland* francês funcionaram em formato alternado, com o objetivo de se assegurar a aeração do meio suporte e das raízes das macrófitas. O ciclo completo de funcionamento de cada módulo ocorreu com o carregamento com esgoto durante de 3,5 dias seguido de 3,5 dias de repouso.

O efluente do *wetland* francês seguiu continuamente para o FRE, onde ocorreu o seu pós-tratamento com vistas à desfosfatação e à desinfecção do esgoto sanitário.

4.2.4 Filtro reativo de escória (FRE)

A principal função do FRE na ETE piloto foi a realização da desfosfatação e da desinfecção do esgoto. O FRE foi instalado em uma posição à jusante do *wetland* francês com relação à linha d'água, sendo constituído por um compartimento horizontal preenchido de um meio granular, composto por escória de aciaria LD (BOF) com 4,0 x 2,0 x 0,80 m (comprimento x largura x altura do leito filtrante).

Pontos coletores das amostras foram instalados de 1 em 1 metro ao longo do FRE, cujo objetivo foi a avaliação periódica dos parâmetros e das suas variações ao longo do tratamento. As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os detalhes do projeto, sendo a vista superior do FRE e a vista frontal com o demonstrativo das tubulações de entrada e saída do esgoto.

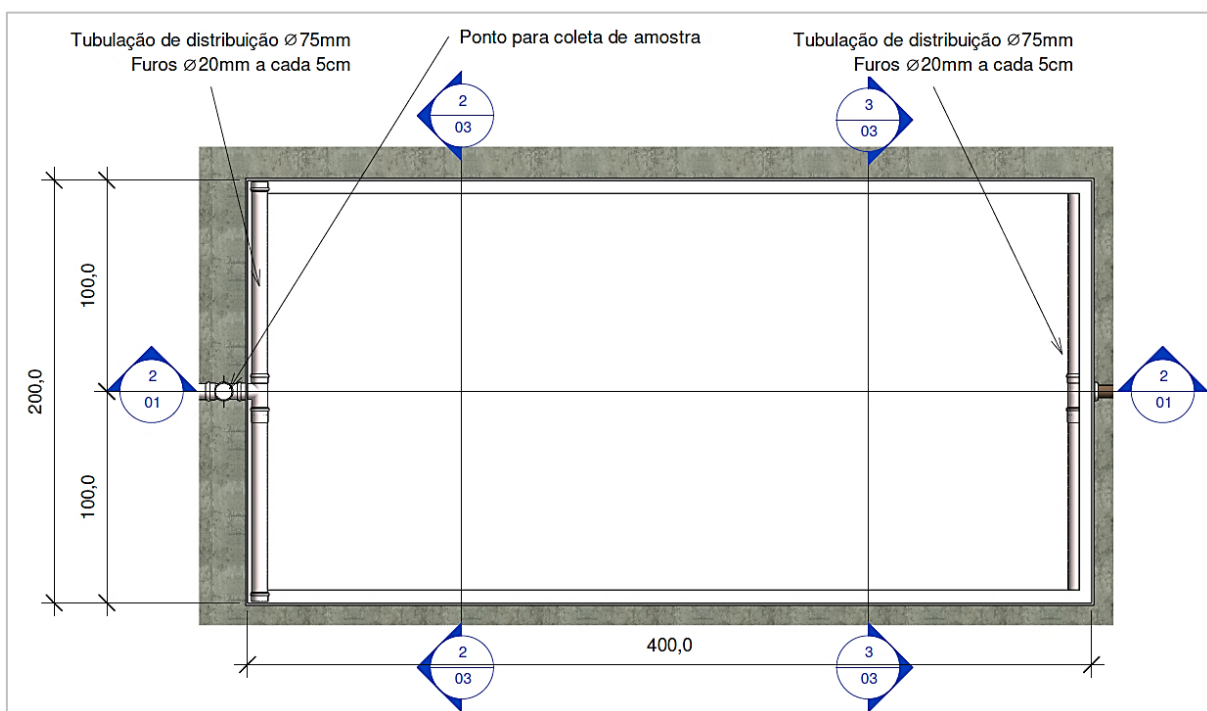


Figura 4.7: Croqui da vista superior do filtro reativo de escória.

Fonte: Autoria própria.

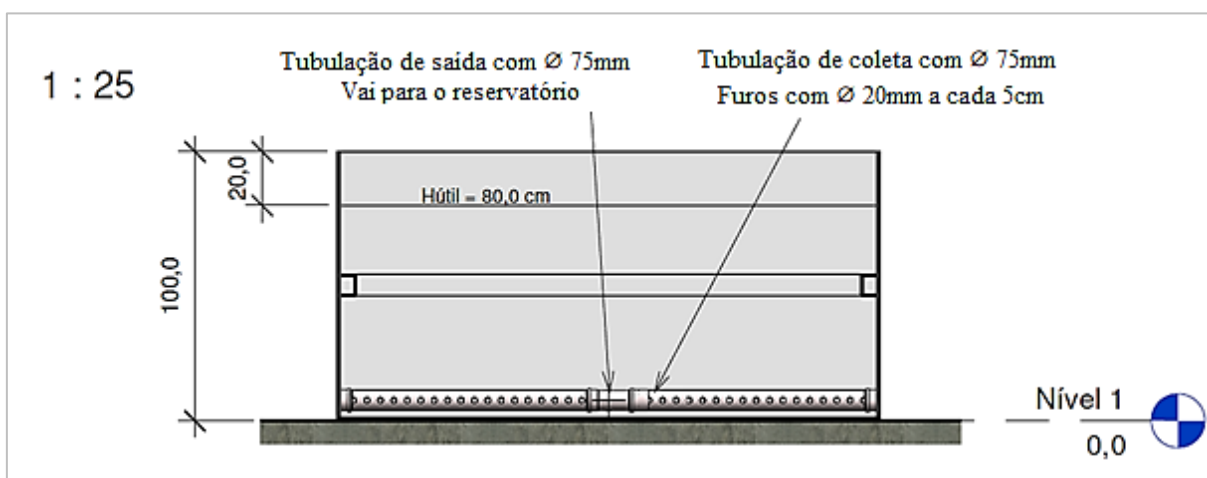


Figura 4.8: Vista frontal do filtro reativo de escória com o demonstrativo das tubulações de entrada e saída do esgoto.

Fonte: Autoria própria.

4.2.5 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF)

A caracterização mineralógica da escória foi realizada através da difração de raios X (DRX). A medida foi realizada no equipamento da marca Shimadzu XRD-6000, do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos – UFES. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com ângulo inicial de 5° a 90° e passo de 0,02, tamanho da fenda (slit) de 0,5 e lentes divergentes. A identificação dos minerais foi realizada de acordo com outras pesquisas (Singh, Rekha, Surya, 2020; Yildirim & Prezzi, 2011; Blanco *et al.*, 2016).

Além do DRX, a composição elementar da escória em formato de pó foi determinada usando a Fluorescência de raios X (FRX), através de um espectrômetro Shimadzu (EDX-720).

4.2.6 Análise dos parâmetros físico-químicos

O monitoramento da ETE piloto foi realizado através de amostras simples coletadas na entrada, saída e nos pontos de coleta. A coleta foi realizada com frequência semanal desde o início da pesquisa. As amostras foram coletadas em frascos de vidro de cor âmbar, com volume de 1L, sendo conduzidas imediatamente ao laboratório de análises, sem nenhum tipo de preservação. Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos da ETE piloto: pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade, turbidez, fósforo total, P-PO_4^{3-} , nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$), série de sólidos e coliformes termotolerantes. As análises ocorreram de acordo com as metodologias descritas no APHA, AWWA, WEF., (2017) e estão apresentadas na Tabela 4.1. Utilizou-se a sonda portátil multiparâmetro modelo YSI 556 MPS, o turbidímetro digital portátil – KR2000 e o espectrofotômetro modelo Genesys 30 da empresa Thermo Scientific, para a $\text{DBO}_{5,20}$ utilizou-se o OxiTop IS 12 WTW e para o monitoramento do pH utilizou-se um pHmetro modelo 238 da marca HOMIS. A análise de coliformes termotolerantes se deu através do método da contagem por placas petri (APHA, AWWA, WEF., 2017).

Tabela 4.1: Parâmetros avaliados e respectivos métodos analíticos utilizados na pesquisa.

Parâmetro Avaliado	Sigla	Unidade	Método Analítico
Potencial hidrogeniônico	pH		Potenciométrico
Temperatura		$^\circ\text{C}$	Medição com termômetro
Condutividade		$\mu\text{S/cm}$	Eletrométrico
Salinidade		mg/L	Eletrométrico
Demanda Bioquímica de Oxigênio	$\text{DBO}_{(5,20)}$	g/L	Respirométrico
Demanda Química de Oxigênio	DQO	mg/L	Colorimétrico/Refluxo Fechado
Sólidos Suspensos Totais	SST	mg/L	Desidratação
Sólidos Dissolvidos Totais	SDT	mg/L	Desidratação
Nitrogênio total Kjeldahl	N-NTK	mg/L	Semi-Micro Kjeldahl - Titulométrico
Nitrogênio amoniacal	N-NH_4^+	mg/L	Semi-Micro Kjeldahl - Titulométrico

Fósforo Total	P _{total}	mg/L	Método do Ácido Ascórbico
Fósforo Dissolvido	P-PO ₄ ³⁻	mg/L	Método do Ácido Ascórbico
Oxigênio dissolvido	OD	mg/L	Eletrométrico
Coliformes Termotolerantes	NMP/100mL		Meio de Cultura

Fonte: Autoria própria.

4.2.7 Remoção e caracterização dos cristais precipitados no filtro reativo de escória (FRE)

Foram retiradas amostras de nove pontos ao longo do interior do FRE, em diferentes alturas e com o mínimo de agitação. Essa coleta ocorreu na última semana de operação do FRE. Os pontos estão apresentados na Figura 4.9. Antes da retirada, foi realizada a medição de pH da água ao longo do FRE.

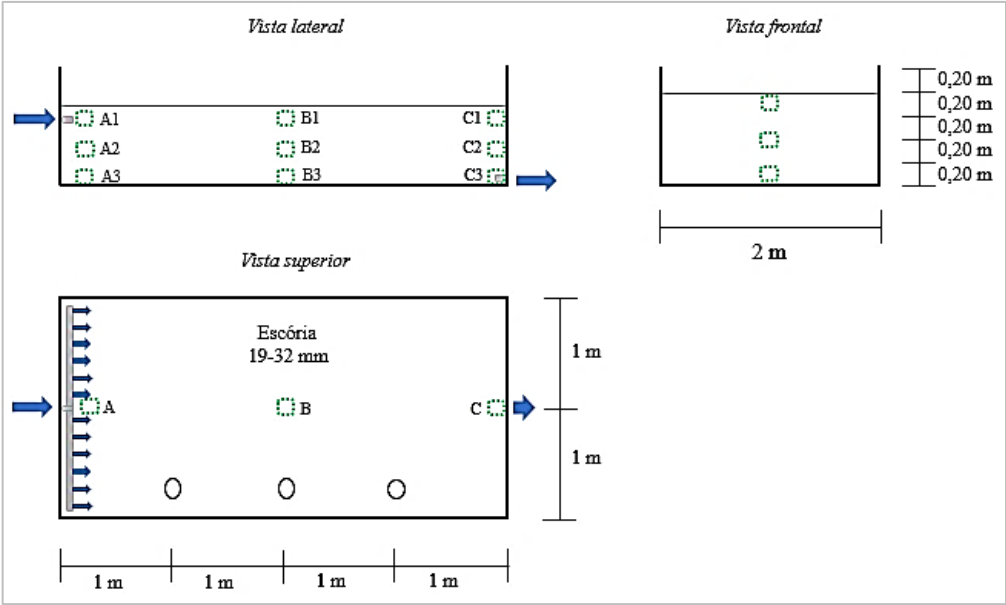


Figura 4.9: Demonstração dos pontos de coleta dos precipitados no FRE.
Fonte: Autoria própria.

A primeira caracterização foi da superfície da escória após a retirada do filtro. Para isso, as amostras de escória foram secas à temperatura ambiente e analisadas no MEV. Essa etapa tem o objetivo de analisar a morfologia da deposição dos cristais na superfície da escória e de verificar como ocorreu o mecanismo de deposição dos sólidos no meio granular.

As porções das escórias dos nove pontos distintos foram lavadas separadamente com água de torneira em um recipiente. Após a sedimentação, os precipitados foram secos por três dias ao ar livre, limpos com imã forte e peneirados com uma peneira com granulométrica de 100 MESH/TYLER e abertura de 0,149 mm (Claveau-Mallet, Comeau, 2020). A Figura 4.10 apresenta a etapa de lavagem e a secagem das amostras.

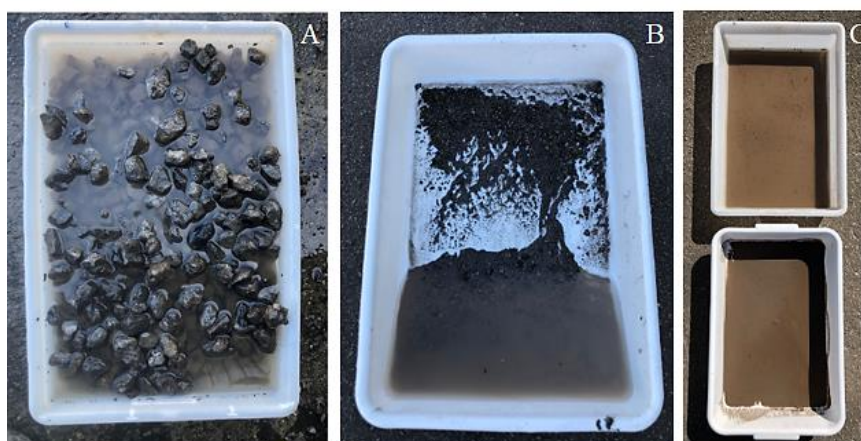


Figura 4.10: Lavagem da escória (B) Sedimentação dos precipitados (C) Secagem dos precipitados.
Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4.2 apresenta os equipamentos utilizados na caracterização mineralógica dos precipitados:

Tabela 4.2: Especificações das técnicas mineralógicas utilizadas na caracterização com seus respectivos laboratórios.

Laboratório	Técnica	Modelo de equipamento/marca
Centro de Ciências Exatas (CCE) – UFES	Difração de raios X (DRX)	Difratômetro da Bruker Discover D8
Laboratório de raios X – DEA - UFES	Fluorescência de raios X (FRX)	EDX-720 da Shimadzo
Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) - UFES	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	JSM-6610LV da JEOL
Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) - UFES	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	JSM-6610LV da JEOL

Fonte: Autoria própria.

A visualização e a identificação mineralógica consistiram no uso do DRX, MEV e EDS. O DRX permitiu a identificação dos cristais com suas respectivas fases cristalográficas. O MEV permitiu a visualização do mineral e o EDS identificou a composição química da superfície da escória. A associação destas técnicas permitiu uma identificação mineralógica mais precisa. As difrações de raios X foram realizadas em um intervalo de 5° a 90 °, com um passo de 0,02 e com o comprimento de onda do cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$).

A técnica da análise por DRX é capaz de proporcionar a identificação das estruturas cristalinas das substâncias. Além disso, possibilita a avaliação quantitativa das diferentes fases presentes em misturas complexas, desempenhando um papel fundamental na obtenção de um entendimento minucioso da estrutura molecular dessas composições e de suas propriedades distintas.

A técnica de difração de raios X (DRX) emerge como a escolha primordial quando se busca identificar fases cristalinas. Isto se justifica pelo fato de que, em grande parte dos materiais sólidos, os átomos dispõem-se de maneira ordenada em planos cristalinos, cujas distâncias se assemelham aos comprimentos de onda dos raios X. A técnica ostenta diversas vantagens significativas, incluindo sua simplicidade, a confiabilidade intrínseca dos resultados e a capacidade de realizar análises quantitativas dessas fases (Ali *et al.*, 2022).

Ao confrontar os difratogramas dos materiais em análise com os padrões previstos na literatura, nota-se que as posições dos picos são coincidentes, mas as intensidades relativas não correspondem às do material padrão. Diversas razões podem explicar isso, incluindo a eliminação do direcionador orgânico dos poros, troca iônica que modifica o cátion de compensação, orientação preferencial e a substituição isomórfica dos íons dentro da estrutura cristalina (Lee, 2021; Authier, 2001).

4.2.8 Cálculo das fases cristalinas presentes e dos índices cristalinos

Os cálculos das fases cristalográficas presentes em cada ponto do FRE foram realizados por meio da interpretação dos difratogramas, através do cálculo da área sob cada pico usando a função gaussiana. Segundo Passos (2001), o uso de uma função gaussiana se justifica pois ela se ajusta bem aos picos em todo intervalo do espectro de raios X. A área de uma fase dividida pela área total do espectro representa a proporção da fase presente no pó da escória de aciaria LD. Assim, pode-se comparar o ângulo característico de cada pico com as respectivas fichas cristalográficas PDF (*Powder Diffraction Files*).

A cristalinidade de cada amostra é determinada em formato percentual por meio da soma das áreas dos picos selecionados da amostra em análise, dividido pela soma das áreas dos mesmos picos da amostra classificada como padrão. Considera-se que essa amostra padrão tenha 100% de cristalinidade (Silva *et al.*, 2015). A Equação 4.3 apresenta o modelo de cálculo citado:

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\sum \text{Área dos picos (amostra)}}{\sum \text{Áreas dos picos (padrão)}} \quad (4.3)$$

4.2.9 Parâmetros de rede e o volume das células unitárias

O parâmetro de rede e o volume das células unitárias são medidas importantes no estudo da pureza de um cristal. Essas medidas fornecem informações sobre a estrutura e as propriedades físicas do cristal e são usadas para determinar a pureza e a qualidade dos materiais cristalinos.

Os parâmetros de rede baseiam-se na medida da distância entre os átomos de um cristal, enquanto o volume da célula unitária é a medida do espaço ocupado pelos átomos dentro da célula. Ambos os parâmetros são afetados pela presença de impurezas ou defeitos no cristal. Quando um cristal contém impurezas, esses átomos estranhos podem afetar a distância média entre o átomo e o espaço ocupado pela célula unitária, resultando em variações nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária. Portanto, a análise desses parâmetros é utilizada para determinar a presença e o nível das impurezas de um material cristalino e isso pode ser realizado através da comparação desses parâmetros obtidos do material com os valores teóricos ou esperados para o referido cristal puro.

As estruturas cristalinas consistem em matrizes de átomos que adotam um padrão regular e repetitivo. O componente básico que se repete no cristal é denominado célula unitária, sendo que as dimensões e a configuração desta célula unitária são determinadas pelos comprimentos dos três eixos (a , b , c) e pelos ângulos entre eles (α , β , γ) em um sistema tridimensional (Putnam *et al.*, 2007). A Figura 4.11 apresenta o exemplo de uma célula unitária.

Os átomos dentro da matriz cristalina organizam-se ordenadamente, conforme sua posição (mediante translação ou transformação). Contudo, a orientação e a rotação não sofrem alterações. Dependendo da direção da translação, essa organização pode ser unidimensional, bidimensional ou tridimensional. Essa disposição sistemática de pontos em um cristal é denominada rede cristalina (Matsubara *et al.*, 2011).

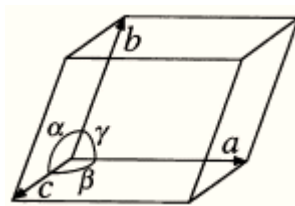


Figura 4.11: Exemplo de uma célula unitária.

Fonte: Matsubara *et al.*, (2011).

Essas 14 redes de Bravais são exemplares dos diferentes padrões de disposição de pontos em uma rede espacial tridimensional. Com base nas propriedades de simetria, nos comprimentos dos eixos e nos ângulos entre eles, essas redes podem ser classificadas em sete sistemas cristalinos distintos. Em 1848, Bravais introduziu o conceito matemático de rede espacial para descrever a estrutura cristalina (Figura 4.11). A ideia de uma rede espacial ilustra como um número infinito de pontos é distribuído no espaço, de modo que a disposição dos pontos em torno de qualquer ponto seja análoga à disposição em torno de qualquer outro ponto. A organização desses pontos na rede espacial é definida através do sistema de coordenadas (eixos x , y , z), conforme mostrado na Figura 4.11. A Figura 4.12 apresenta os 14 tipos de redes, cada uma representando todos os possíveis arranjos de pontos em uma estrutura tridimensional (Matsubara *et al.*, 2011; Mizutani & Sato, 2017; Dekker, 1952).

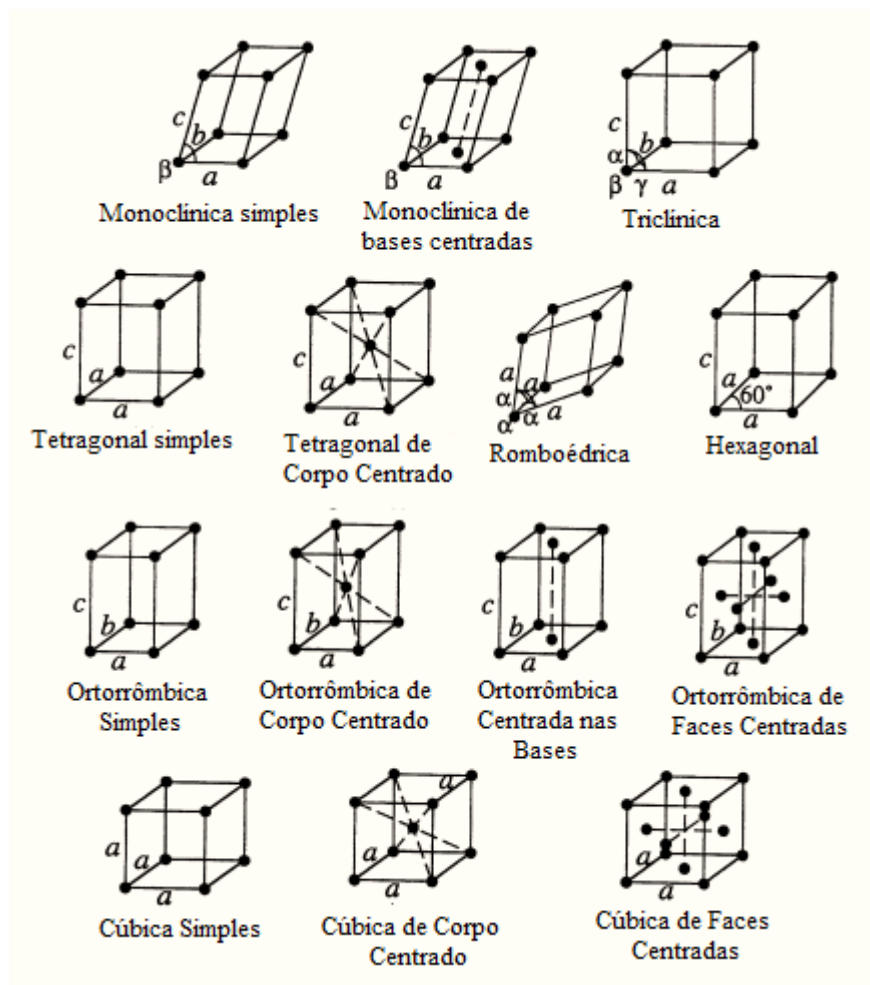


Figura 4.12: Redes Bravais.
Fonte: Matsubara *et al.*, (2011).

4.2.10 Refinamento cristalino através do software CELREF

Nesse trabalho, a determinação dos parâmetros de rede e o volume das células unitárias referentes a cada estrutura cristalina para cada amostra foram realizados com a utilização do software CELREF (Laugier & Bachu, 2003; Celref, 1999).

Os difratogramas de cada amostra obtidos são importados por meio do comando File/Open/Profile File/CPI Format (*.cpi). Para ocorrer a inserção correta, o arquivo deve conter as informações características da análise do DRX, como a angulação inicial e final, o passo utilizado na análise e os picos obtidos. Para abrir o CPI, é dado o comando *Diagram* na barra de ferramentas. Após aberto o difratograma, deve-se marcar somente os picos coincidentes com cada ficha PDF.

Na barra de ferramentas, é dado o comando *Initial cell parameters* para ser iniciado o refinamento dos parâmetros cristalinos de cada amostra. Após essa etapa, mediante a aba *Keyboard*, são inseridas as informações básicas de cada fase analisada, como o sistema cristalino, o grupo espacial, os parâmetros de rede (a , b e c) e os ângulos (α , β e γ). Esses dados são retirados das fichas PDFs referência de cada cristal. Depois, deve-se aplicar o comando

Calc e o *software* apresentará linhas verdes abaixo do espectro da difração experimental. Essas linhas indicam as posições dos planos de reflexão para o sistema escolhido.

Clicando na aba *Selection Reflection* e em seguida em *Automatic selection*, o *software* apresentará duas tabelas preenchidas e o espectro com linhas azuis numeradas. O próximo passo é a realização do refinamento dos parâmetros de rede por meio da aba *Cell Refinement* e do ícone *Compute*. O *software* apresentará as informações anteriores (tabela à esquerda) e posteriores ao refinamento (tabela à direita). A tabela do centro traz os valores iniciais – após dado o comando *Compute*, essa tabela também será preenchida.

Para a obtenção dos resultados do refinamento, deve-se clicar em *Edit/Print*. Após essa etapa, o *software* automaticamente salva os dados no formato *.out* e abrirá o *worpad* com os respectivos resultados.

Para a obtenção dos resultados do refinamento, deve-se clicar em “*Edit/Print*”, após essa etapa o *software* automaticamente salva os dados no formato “.out “ e abrirá o *worpad* com os respectivos resultados.

O refinamento da célula unitária com o uso do software CELREF é realizado com uma abordagem não linear de mínimos quadrados (Altermatt & Brown 1987). Para calcular todos os picos de difração possíveis, no *software* é inserido o grupo espacial e valor inicial do parâmetro de célula unitária do cristal padrão. A célula unitária é refinada com base no refinamento de mínimos quadrados dos picos indexados. Nesse trabalho todas as células unitárias refinadas foram refinadas com incertezas abaixo do aceitável ($\sim 0,005 \text{ \AA}$).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização da escória de aciaria LD (BOF)

A escória de aciaria LD (BOF) utilizada no FRE foi disponibilizada pela empresa Arcelor Mittal na granulometria de 19-32mm. A densidade aparente calculada foi $3,702 \text{ g/cm}^3$ de acordo com a Equação 4.1. A porosidade da escória encontrada foi de 0,53. Esse cálculo foi determinado através da Equação 4.2.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da composição química da escória feita por FRX. Foram comprovados seus altos teores de cálcio e de ferro. A escória de aciaria possui uma tonalidade cinza escura, devido ser constituída basicamente por ferro e carbono.

Tabela 4.3 : Composição química (%) elementar da escória de aciaria LD (BOF) utilizada na pesquisa.

Ca	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	K	
48,891	35,514	8,647	4,611	0,778	0,658	0,274	
Sr	V	Ni	S	Nb	Cu	Mo	Zn
0,205	0,130	0,124	0,086	0,030	0,018	0,012	0,010

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.13 apresenta o difratograma da escória com as respectivas identificações dos minerais presentes.

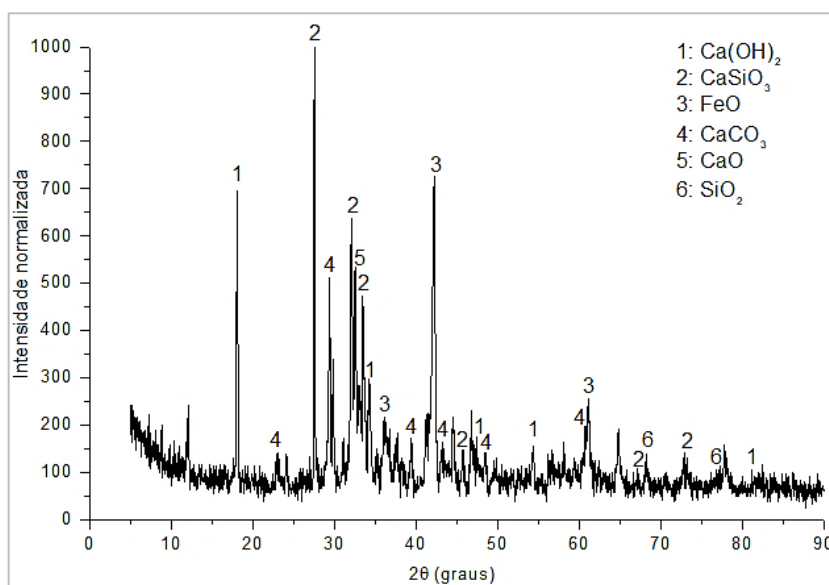


Figura 4.13: Difratograma de raios X da escória usada antes de passar pelo filtro reativo de escória.

Fonte: Autoria própria.

No difratograma, o número atômico e a posição atômica dentro da célula são determinados pela intensidade do pico de difração, enquanto a posição do pico de difração apresenta as informações sobre o tamanho e a forma da célula unitária. Na escória analisada os picos mais intensos foram dos cristais Ca(OH)_2 , CaSiO_3 e FeO (Claveau-Mallet, Comeau, 2020; Singh, Rekha, Surya, 2020; Blanco *et al.*, 2016; Barca *et al.*, 2012; Yildirim & Prezzi, 2011). Esse

resultado corrobora com os encontrados através do FRX, onde o cálcio e o ferro são os elementos mais evidentes na escória de aciaria LD (BOF).

Não foram identificadas quaisquer fases amorfas. Isso é notável, uma vez que a presença substancial de material amorfo costuma alterar a base dos difratogramas, conferindo-lhes uma forma não linear. É possível perceber um ruído considerável, atribuído à manifestação de vários picos, o que indica a presença de compostos cristalinos (Matsubara *et al.*, 2011).

4.3.2 Filtro reativo de escória (FRE)

A ETE piloto (*wetland* francês + filtro reativo de escória) é um sistema unificado, com a operação do FRE sendo subsequente a do *wetland* francês. Dessa forma, o tempo de detenção hidráulico (TDH) do FRE depende exclusivamente da taxa superficial ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) aplicada no *wetland* francês. O início da operação do FRE ocorreu somente após a estabilização da turbidez e dos sólidos suspensos totais (SST) do *wetland* francês, sucedendo-se após 40 dias do início do funcionamento do sistema.

Com relação às variações dos parâmetros analisados durante a pesquisa, foi observado que o aumento da carga hidráulica favoreceu um aumento/descontrole significativo de todos os parâmetros físico-químicos. Esse aumento tem relação direta com a diminuição do tempo de contato do esgoto com o meio granular no sistema e com a maior incidência da entrada de carga, isso acarretou o aumento do lançamento da matéria orgânica e o carreamento dos sólidos já retidos no interior do FRE. O tempo de detenção hidráulico é um fator decisivo no projeto de um filtro, pois ele controla a eficiência do tratamento e a vida útil do substrato.

A estatística descritiva das concentrações dos parâmetros do efluente do FRE estão apresentados na Tabela 4.4:

Tabela 4.4: Estatística descritiva das concentrações dos parâmetros do efluente do FRE.

Parâmetro	Unidade	Número de eventos	Média	Mediana	Máximo	Mínimo
NTK	mg/L	17	12,33	6,16	57,12	0,00
N-NH ₄ ⁺	mg/L	14	1,95	2,52	4,20	0,00
P Total	mg/L	43	3,53	2,21	9,69	0,29
P-PO ₄ ³⁻	mg/L	43	1,75	0,56	7,28	0,22
DBO _{5,20}	mg/L	39	67,59	17,12	350	2,00
DQO	mg/L	32	140,91	99,33	307,63	20,59
SST	mg/L	19	18,47	20,00	50,00	2,00
Turbidez	NTU	38	22,33	19,80	53,82	0,90
OD	mg/L	33	0,43	0,41	0,83	0,22
pH	-	35	10,16	9,99	11,49	8,45
Condutividade	μS/cm	33	1.041,91	1.029,00	1.382,00	666
Salinidade	g/L	33	0,49	0,48	0,66	0,30

Temperatura	°C	34	27,35	27,5	33,6	22,06
Coliformes Termotoletantes	UFC/100ml	13	10 ^{1,03}	0,00	10 ^{6,78}	0,00

Fonte: Autoria própria.

4.3.3 Caracterização dos precipitados formados no FRE

- Difração de raios X

Identificou-se as fichas cristalográficas que melhor se adequavam a composição dos precipitados da seguinte maneira:

Ficha 5-586 - CaCO_3 (Calcita);

Ficha 9-432 - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (Hidroxiapatita);

Ficha 39-373 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Gismondina);

Ficha 35-780 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Newberrita);

Ficha 9-80 - $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ (Monetita);

É importante ressaltar que estes difratogramas dos precipitados obtidos a partir da superfície das amostras foram analisados de acordo com a presença ou a ausência dos picos dos determinados minerais e das diferenças de intensidades entre eles. Neles se constata a presença majoritária dos cristais de CaCO_3 (calcita), representada pelas posições dos picos da ficha PDF 5-586. Observou-se algumas sobreposições dos picos característicos dos minerais identificados, isso significa que em todas as amostras foram apresentadas similaridades entre os cristais presentes. Os números identificam os picos de acordo com os minerais identificados nas legendas. Todas as amostras apresentaram características cristalinas, onde considera-se que os materiais cristalinos exibem múltiplos picos distintos no gráfico de DRX devido à organização periódica dos átomos. As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam os difratogramas de raios X das amostras com suas respectivas identificações cristalinas.

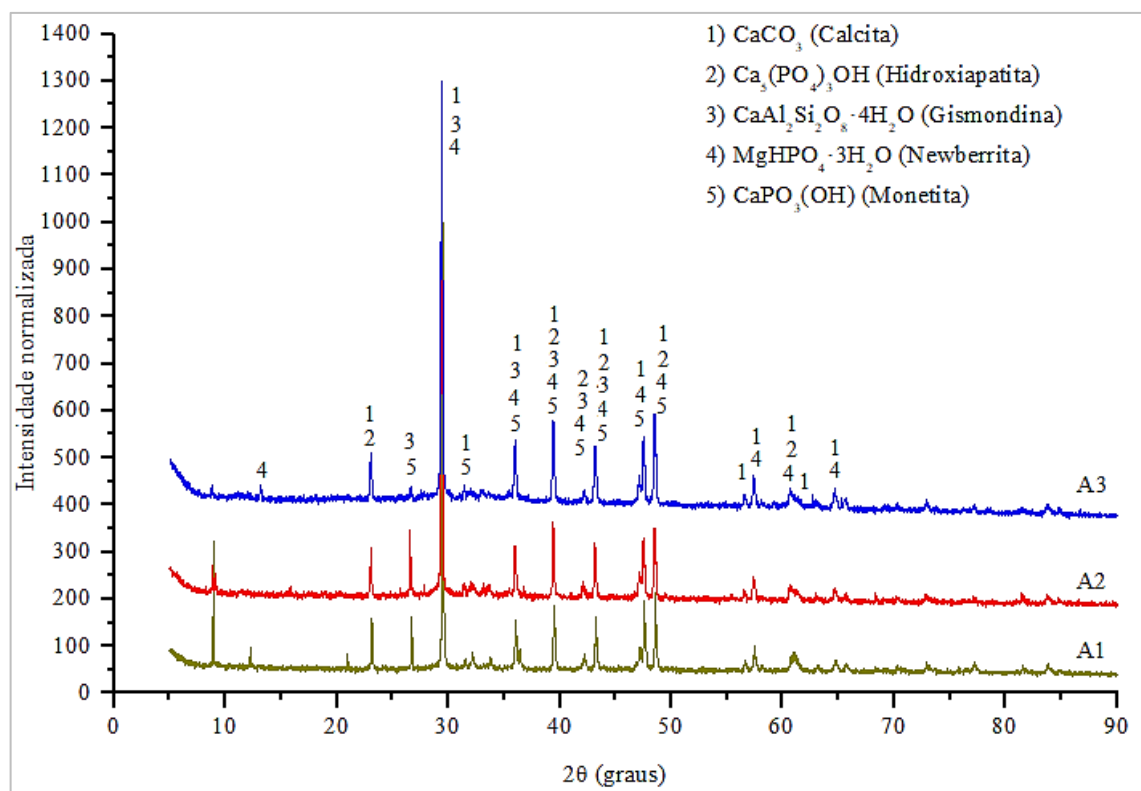


Figura 4.14: Difrátogramas de raios X das amostras A1, A2 e A3.

Fonte: Autoria própria.

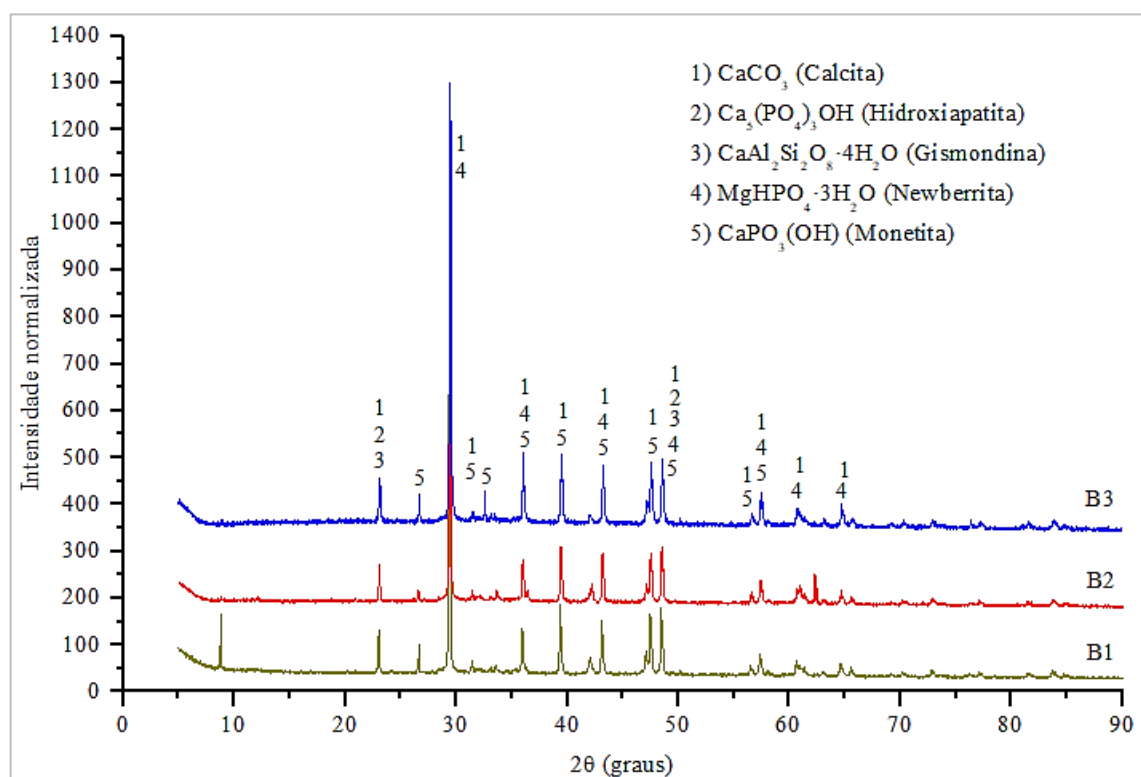


Figura 4.15: Difrátogramas de raios X das amostras B1, B2 e B3.

Fonte: Autoria própria.

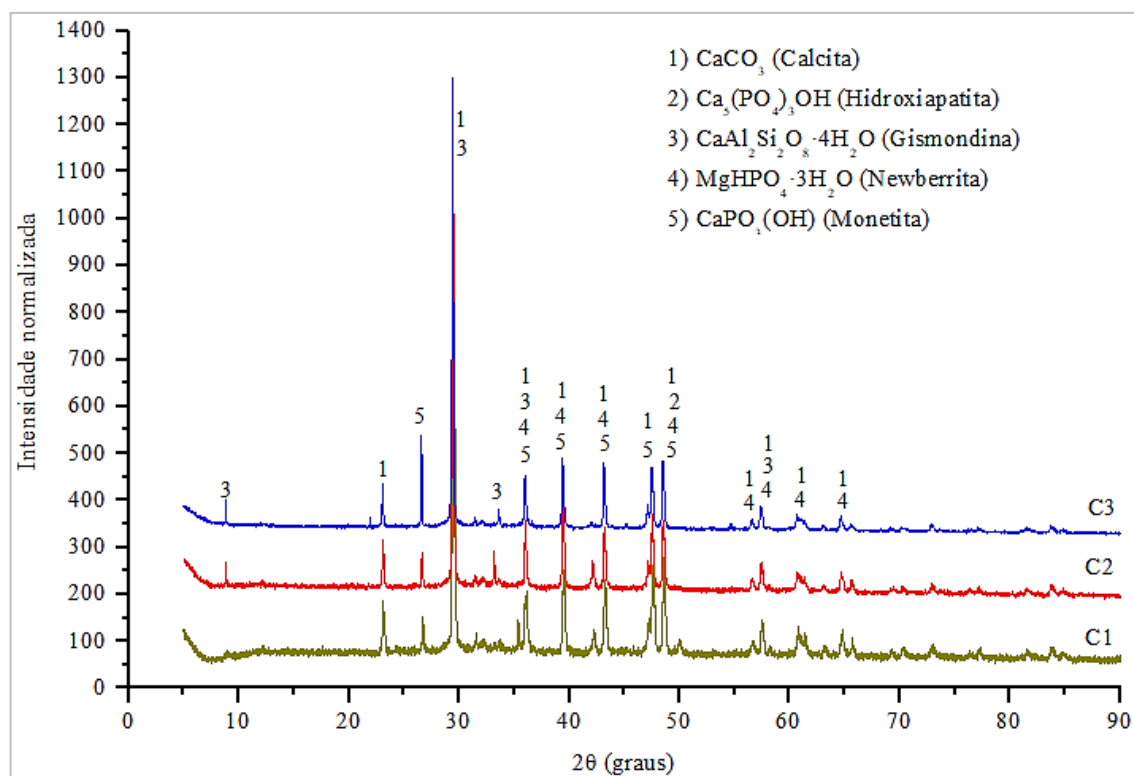


Figura 4.16: Difrátogramas de raios X das amostras C1, C2 e C3.

Fonte: Autoria própria.

Autores relatam que os fosfatos de Ca primeiramente precipitam em formato amorfo e, após essa etapa, iniciam a recristalização de hidroxiapatita termicamente estável. Também pode ocorrer uma sucessão de minerais de fosfato de Ca na superfície da escória durante a operação do filtro, compreendendo a evolução de formas menos estáveis para as mais estáveis da hidroxiapatita. Isso permite que os cristais recristalizados de hidroxiapatita favoreçam a formação dos cristais tidos como sementes para posterior cristalização de hidroxiapatita (Barca *et al.*, 2014; Bowden *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2006b; Valsami-Jones, 2001). O cristal hidroxiapatita é o formato prevalente do fosfato de Ca no ambiente e em biomateriais.

Além da maior prevalência de calcita em todas as amostras coletadas, detectou-se como segunda fase mais presente a Newberrita (Tabela 4.5). De todos os cristais detectados nas amostras, apenas hidroxiapatita, newberrita e monetita contém fósforo nas suas composições. Outra observação digna de nota é que, embora o efluente do *wetlands* francês seja rico em Nitrogênio e Fósforo, não foi detectada a presença de estruvita entre os cristais precipitados no FRE. Considerando que a escória é rica em magnésio, esperava-se detectar este cristal composto por íons amônio (NH_4^+), íons magnésio (Mg^{2+}), íons fosfato (P-PO_4^{3-}), e seis moléculas de água (H_2O) ($(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

É importante ressaltar que a escória não possui calcita (CaCO_3) em sua composição inicial, que detém principalmente silicatos de cálcio e magnésio, além de outros minerais secundários e impurezas. Os cristais de calcita só se formam após a escória entrar em contato com o efluente do *wetland* francês no interior do filtro reativo. A reação de neutralização entre a fase líquida e a escória alcalina libera íons hidroxila (OH^-) resultando em um aumento do pH do líquido, o que provoca concomitantemente o aumento das concentrações dos íons cálcio de (Ca^{2+}) e de

carbonato (CO_3^{2-}). A partir de determinadas concentrações de cálcio e carbonato na fase líquida, a reação entre estes íons passa a formar os cristais de calcita, que se precipitam nos poros e nas superfícies da escória no filtro reativo. A calcita resultante contribui para a remoção de íons de fósforo durante o processo, porque íons fosfato são atraídos pelas cargas elétricas presentes na superfície destes cristais e ali ficam adsorvidos (Ofori Amankonah *et al.*, 1985).

A Tabela 4.5 apresenta os resultados dos cálculos em porcentagem da quantidade de cada fase cristalina presente nas amostras analisadas.

Tabela 4.5: Porcentagem da separação de fase das amostras do FRE.

	Ficha 5-586	Ficha 9-432	Ficha 39-373	Ficha 35-780	Ficha 9-80	
	CaCO_3	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaPO}_3(\text{OH})$	Picos não identificados (%)
Amostra	Calcita	Hidroxiapatita	Gismondina	Newberrita	Monetita	
	Hexagonal	Hexagonal	Monoclínica	Ortorrômbica	Triclínica	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
A1	28,6	6,2	37	8,7	7,5	12
A2	48,5	3,2	7,9	16,1	10,5	13,8
A3	51,1	1,5	4,8	26,7	7,2	8,7
B1	68,2	3,5	5,6	6,5	7,5	8,7
B2	42,6	0,7	13,9	24,8	8,2	9,8
B3	56,6	0,9	2,3	14,7	12,4	13,1
C1	46,1	4,5	3,3	25,1	9,1	11,9
C2	31,6	4,3	13,9	29,8	10,9	9,5
C3	65,4	0,2	10	8,5	9,3	6,6

Fonte: Autoria própria.

A calcita (CaCO_3) é um mineral pertencente ao grupo dos carbonatos, sendo um dos minerais mais comuns na crosta terrestre. Exibe clivagem perfeita em três direções, criando formas de romboedros facilmente quebráveis ao longo dessas direções (Dhar *et al.*, 2020). Ela também pode formar agregados granulares ou massas cristalinas, podendo ser incolor, branca ou possuir várias cores, incluindo tons de amarelo, laranja, vermelho, verde, azul e até mesmo preto. Algumas variedades são transparentes, enquanto outras são opacas (Horick, 1974). O cálcio que a compõe é um nutriente essencial para o crescimento das plantas e é necessário para a formação da parede celular das células vegetais. É bastante utilizado na neutralização da acidez dos solos em geral, o que provoca concomitantemente um aumento da biodisponibilidade de outros nutrientes como o nitrogênio, fósforo e potássio (Fao, 2017). No entanto, a quantidade e a frequência da sua aplicação devem ser determinadas com base na análise do solo, para se evitar sobredosagem e, consequentemente, a acumulação de cálcio no solo. Além disso, a utilização de calcita como corretivo de solo deve ser combinada com outras práticas de manejo, como a adubação, rotação das culturas e controle de erosão, para melhorar a qualidade do solo e a produtividade agrícola (Brady & Weil, 2016; White & Broadley, 2003).

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) é um mineral de grande importância biológica e é a forma mais comum de fosfato de cálcio presente nos tecidos duros do corpo humano, como os ossos e dentes. Também é uma fonte natural de fósforo e cálcio importantíssima para os vegetais,

constituindo-se em um reservatório de fósforo de liberação lenta no solo por ação dos microrganismos do solo (Lundin *et al.*, 2017; Zapata & Roy, 2004). A hidroxiapatita se cristaliza no sistema hexagonal, com uma estrutura cristalina altamente organizada em forma de agulhas ou prismas alongados (Chen *et al.*, 2011; In *et al.*, 2020). Trata-se de material bioativo de grande importância tanto para a medicina quanto para a ciência dos materiais. Quando aplicada no solo, a hidroxiapatita é convertida em formas solúveis de fósforo, como o íon fosfato (P-PO_4^{3-}), por meio dos processos de dissolução e acidificação (Noruz *et al.*, 2023). Os microrganismos do solo também podem desempenhar um papel importante na liberação do fósforo que a compõe, por meio da produção dos ácidos orgânicos que dissolvem o mineral. O fósforo liberado da hidroxiapatita fica disponível para as plantas, melhorando a sua nutrição e promovendo o crescimento das raízes e da parte aérea (Kleinman *et al.*, 2002). Além do mais, a hidroxiapatita também pode melhorar a estrutura do solo e aumentar a sua capacidade de retenção de água. Isso pode melhorar a aeração e controlar o acúmulo de água, melhorando a absorção de nutrientes pelas plantas (Hackman, *et al.*, 2022).

A gismondina é um mineral de zeólita pertencente ao grupo dos feldspatóides, com fórmula química $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. É um aluminossilicato hidratado de cálcio com estrutura cristalina triclinica, com faces cristalinas que têm diferentes ângulos e comprimentos de eixo (Okoronkwo *et al.*, 2020). Estes cristais são normalmente encontrados na forma de pequenos prismas ou agulhas, muitas vezes agrupados em aglomerados esféricos. A cor pode variar e incluir tonalidades de branco, amarelo, rosa e vermelho. É importante destacar que a gismondina é apenas um dos muitos minerais de zeólita, uma família de minerais microporosos com propriedades únicas (Liu *et al.*, 2021).

A newberrita é um mineral de fosfato hidratado de magnésio que cristaliza no sistema ortorrômbico (faces cristalinas em ângulos retos). É frequentemente encontrada na forma de pequenos cristais prismáticos ou granulares, com cores variadas, como branca, incolor ou levemente amarelados. A newberrita é um mineral menos conhecido do que outros minerais fosfatados, porém suas características físicas e químicas únicas a tornam particularmente interessante para colecionadores de minerais e para os estudos geológicos (Çelen *et al.*, 2007; Babić- Ivančić *et al.*, 2006).

A monetita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})$), um fosfato bicálcico anidro, é um material associado com a precipitação em formatos biológicos. É um cristal que tem como característica ser o precursor da precipitação da hidroxiapatita sob uma variedade das condições. Pode ocorrer naturalmente em certas condições geológicas mas também pode ser sintetizada em laboratório para fins industriais e farmacêuticos. Pode ser encontrada na forma de cristais incolores ou brancos, mas também pode ser amarela ou marrom quando impurezas estão presentes, além de ser pouco solúvel em água (Feenstra & De Bruyn, 1979; Heughebaert *et al.*, 1986).

A Figura 4.17 apresenta o gráfico de barras com as comparações das fases cristalográficas presentes em todos os pontos do FRE.

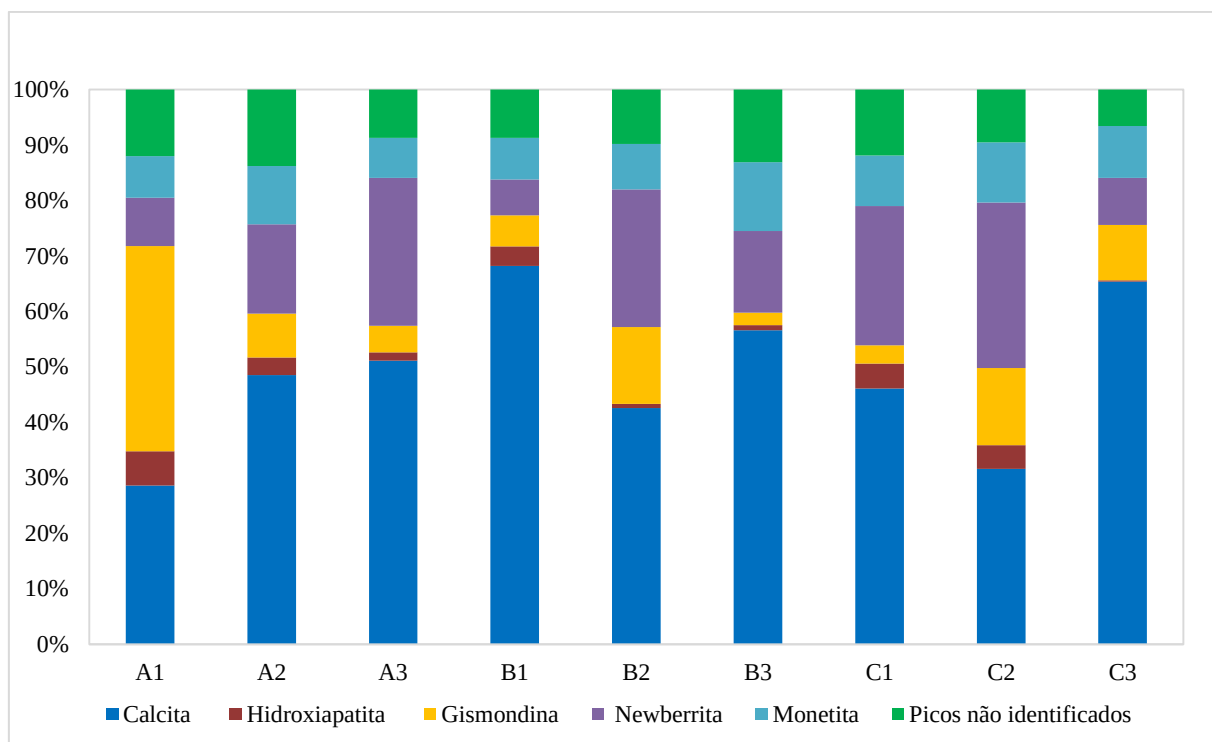


Figura 4.17: Gráfico de barras comparativas das fases cristalográficas presentes em todos os pontos do FRE.
Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 4.17 que o ponto mais próximo da entrada do esgoto (A1) foi o que mais apresentou o cristal gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Esse ponto foi o que mais apresentou variação de porcentagem deste cristal em todo o FRE, de 2,3% a 37% do peso seco das amostras analisadas. Nas amostras dos demais pontos a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) representou apenas uma pequena parte das fases calculadas. Devido à escória possuir majoritariamente em sua composição química o elemento cálcio, já era esperado que a calcita (CaCO_3) fosse o cristal encontrado em todos os pontos do FRE. É importante destacar que a newberrita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) precipitada no FRE é um cristal presente nos fertilizantes comerciais.

- Parâmetros de rede e o volume das células das estruturas cristalinas

É de suma importância no estudo dos cristais o conhecimento dos valores dos parâmetros de rede e das células unitárias do material investigado. Com esses valores, torna-se possível comparar os parâmetros referenciais informados nas fichas PDFs de cada cristal, saber se o material analisado tem características cristalinas e quão diferentes são esses parâmetros.

Os parâmetros de rede e o volume das células unitárias são características únicas de cada estrutura cristalina. Ao determiná-los, é possível identificar e classificar diferentes tipos de cristais, o que é fundamental para compreender suas propriedades e comportamentos durante a sua aplicação futura. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária estão intimamente ligados às propriedades físicas e químicas dos materiais cristalinos, dessa forma as mudanças nesses parâmetros podem afetar propriedades como densidade, dureza, condutividade elétrica

e térmica, entre outras. Entender como os parâmetros de rede e o volume da célula unitária se relacionam com as propriedades do cristal é essencial para estabelecer as conexões entre a estrutura atômica e o comportamento macroscópico dos cristais estudados.

Esses cálculos investigativos são realizados em softwares especializados da área de cristalografia. Na presente pesquisa utilizou-se o CELREF. Mediante o *software* CELREF, foram calculados os parâmetros de rede e o volume das células unitárias referentes a cada estrutura cristalina para cada amostra (Tabelas 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10).

Todos os resultados dos parâmetros de rede e os volumes das células unitárias encontrados foram coerentes com as fichas PDFs padrões (Tabelas 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10). Além disso, quando feitas as comparações, não foi observada nenhuma diferença significativa. Conhecer esses parâmetros é importante, pois as propriedades físicas de um cristal dependem fortemente de como os átomos estão organizados, inclusive as distâncias entre eles (Baig *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2019).

Tabela 4.6: Parâmetros de rede da fase calcita.

Parâmetros de rede da fase calcita, hexagonal				
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
Ficha 5-586	4,989	4,989	17,062	367,78
A1	4,989 ± (1)	4,989 ± (1)	17,0566 ± (3)	367,66 ± (9)
A2	4,9899 ± (1)	4,9899 ± (1)	17,0639 ± (1)	367,96 ± (1)
A3	4,99 ± (1)	4,9900 ± (1)	17,0605 ± (2)	367,89 ± (8)
B1	4,9894 ± (1)	4,9894 ± (1)	17,0675 ± (2)	367,96 ± (9)
B2	4,9884 ± (1)	4,9884 ± (1)	17,0654 ± (3)	367,76 ± (7)
B3	4,9899 ± (1)	4,9899 ± (1)	17,0579 ± (5)	367,83 ± (1)
C1	4,9902 ± (1)	4,9902 ± (1)	17,052 ± (3)	367,74 ± (1)
C2	4,9882 ± (1)	4,9882 ± (1)	17,0565 ± (1)	367,55 ± (7)
C3	4,9904 ± (1)	4,9904 ± (1)	17,0631 ± (6)	368,01 ± (9)

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.7: Parâmetros de rede da fase monetita

Parâmetros de rede da fase monetita, triclinico				
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
Ficha 9-80	6,906	8,577	6,634	379,24
A1	6,8977 ± (7)	8,5763 ± (6)	6,6405 ± (7)	379,33 ± (6)
A2	6,9054 ± (8)	8,5756 ± (5)	6,6379 ± (8)	379,25 ± (7)
A3	6,9072 ± (6)	8,5766 ± (4)	6,6402 ± (5)	379,45 ± (5)
B1	6,9027 ± (8)	8,5845 ± (7)	6,6376 ± (1)	379,49 ± (8)
B2	6,9045 ± (6)	8,5772 ± (5)	6,6429 ± (9)	379,47 ± (7)
B3	6,9055 ± (7)	8,574 ± (6)	6,6404 ± (8)	379,41 ± (7)
C1	6,9044 ± (1)	8,5822 ± (8)	6,634 ± (8)	379,59 ± (8)
C2	6,9071 ± (5)	8,5799 ± (5)	6,6322 ± (6)	379,3 ± (5)
C3	6,906 ± (1)	8,577 ± (7)	6,634 ± (1)	379,24 ± (8)

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.8: Parâmetros de rede da fase hidroxiapatita

Parâmetros de rede da fase hidroxiapatita, hexagonal				
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
Ficha 9-432	9,418	9,418	6,885	528,8
A1	9,4157 ± (1)	9,4157 ± (1)	6,8912 ± (2)	529,09 ± (6)
A2	9,4133 ± (1)	9,4133 ± (1)	6,8898 ± (3)	528,71 ± (8)
A3	9,4129 ± (5)	9,4129 ± (1)	6,8166 ± (3)	523,05 ± (3)
B1	9,4177 ± (8)	9,4177 ± (1)	6,8735 ± (4)	527,96 ± (5)
B2	9,4133 ± (1)	9,4133 ± (1)	6,8914 ± (6)	528,83 ± (8)
B3	9,4184 ± (1)	9,4184 ± (1)	6,9097 ± (1)	530,82 ± (1)
C1	9,416 ± (1)	9,416 ± (1)	6,8849 ± (8)	528,64 ± (1)
C2	9,416 ± (1)	9,416 ± (1)	6,8849 ± (1)	528,64 ± (1)
C3	9,416 ± (1)	9,416 ± (1)	6,8849 ± (1)	528,64 ± (1)

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.9: Parâmetros de rede da fase gismondina

Parâmetros de rede da fase gismondina, monoclinica				
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
Ficha 39-1373	10,021	10,637	9,836	1047,48
A1	10,0204 ± (8)	10,6379 ± (3)	9,8434 ± (7)	1048,41 ± (1)
A2	10,0086 ± (8)	10,6382 ± (6)	9,8408 ± (1)	1046,86 ± (1)
A3	10,0306 ± (2)	10,6375 ± (8)	9,851 ± (3)	1050,13 ± (4)
B1	10,0216 ± (1)	10,6414 ± (6)	9,8423 ± (1)	1048,74 ± (2)
B2	10,0171 ± (1)	10,6387 ± (4)	9,8477 ± (1)	1048,57 ± (2)
B3	10,0186 ± (1)	10,6536 ± (2)	9,7335 ± (3)	1037,76 ± (4)
C1	10,022 ± (3)	10,6423 ± (3)	9,7938 ± (7)	1043,61 ± (8)
C2	10,0262 ± (1)	10,6442 ± (5)	9,8421 ± (1)	1049,55 ± (2)
C3	10,0234 ± (1)	10,6303 ± (8)	9,8154 ± (1)	1045,83 ± (2)

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.10: Parâmetros de rede da fase newberita

Parâmetros de rede da fase newberita, ortorrômbica				
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
Ficha 35-780	10,2083	10,2083	10,0129	1043,44
A1	10,2150 ± (1)	10,1996 ± (2)	10,008 ± (7)	1042,72 ± (2)
A2	10,2116 ± (3)	10,6772 ± (3)	10,0195 ± (3)	1092,34 ± (6)
A3	10,2099 ± (3)	10,6766 ± (4)	10,0125 ± (3)	1091,43 ± (6)
B1	10,2078 ± (3)	10,6813 ± (3)	10,0152 ± (5)	1091,99 ± (7)
B2	10,2096 ± (3)	10,6777 ± (4)	10,0187 ± (4)	1092,19 ± (7)
B3	10,2096 ± (3)	10,6846 ± (5)	10,0152 ± (4)	1092,51 ± (8)
C1	10,2094 ± (3)	10,6845 ± (5)	10,0119 ± (6)	1092,12 ± (1)
C2	10,2085 ± (3)	10,684 ± (4)	10,0132 ± (3)	1092,11 ± (7)
C3	10,2061 ± (3)	10,6951 ± (1)	10,0163 ± (6)	1093,33 ± (1)

Fonte: Autoria própria.

Estão apresentadas no Apêndice II as Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41 e 4.42. Nelas estão os gráficos comparativos entre os valores dos parâmetros de rede e os volumes das células unitárias das amostras, em relação as fichas PDFs de referência de cada cristal.

- Aspectos visuais e mineralógicos da escória de aciaria LD (BOF) ao final dos testes

No decorrer da retirada das amostras, percebeu-se que quanto mais próximo da entrada, maior foi a incidência de biofilme sobre a escória. Tendo em vista que o FRE opera com um comportamento hidráulico que tende ao fluxo pistão (Barca *et al.*, 2012), a maior carga de matéria orgânica e nutrientes se concentra nas porções iniciais do processo. Nesta região, o TDH ainda não é suficiente para assegurar a dissolução do óxido de cálcio da escória, principal fator da elevação do pH da fase líquida. Os valores de pH próximos da neutralidade e a alta disponibilidade de substrato propiciam o crescimento bacteriano aderido sobre o meio suporte (Claveau-Mallet & Comeau, 2020; Metcalf & Eddy, 2014). O crescimento do biofilme ocorreu de forma heterogênea sobre a escória, com os grãos de escória sendo recobertos parcialmente por uma película biológica espessa e de coloração escura. Não obstante esta formação de biofilme, durante todo o período de operação do FRE não ocorreu episódio algum de obstrução ou de entupimento do meio granular.

Devido à escória de aciaria possuir CaO e MgO, é gerada a expansão de volume após a hidratação e esse é o fator básico que afeta a sua estabilidade. A composição da escória usada proporcionou a eficiência da remoção de fósforo por causa da grande quantidade de CaO, principalmente pelos seus altos níveis de dissolução, seguida de precipitação de CaCO_3 (calcita), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxiapatita), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (gismondina), $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberrita) e $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ (monetita). A precipitação de cristais sobre os grãos de escória ocorreu de maneira heterogênea no interior do FRE. A Figura 4.18 apresenta o formato de como esses cristais ficaram depositados. Essas amostras foram retiradas na saída do FRE.



Figura 4.18: Evidência da formação de cristais no meio granular do FRE.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.19 apresenta as características da retirada e preparo das amostras. Na imagem A está o comparativo de um grão de escória antes e após passar pelo filtro. A imagem B representa a evidência da formação de biofilme e retenção de matéria orgânica no meio granular na entrada do filtro. As imagens C, D e E foram registradas durante a retirada das amostras, a C na entrada do filtro, a D no meio e a E na saída. As imagens F, G e H são as amostras após o processo de secagem da entrada, meio e final do filtro, respectivamente. A imagem I apresenta como ocorreu a retirada dos metais antes das amostras serem submetidas as análises cristalográficas.



Figura 4.19: Características da retirada e preparo das amostras do FRE.
Fonte: Autoria própria.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A Figura 4.20 apresenta a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da superfície da escória antes de passar pelo FRE e a Figura 4.21 é referente à escória retirada do FRE após os 350 dias de operação. Foi claramente detectado o elemento fósforo na superfície da escória com base no valor do pico no gráfico, o que, de acordo com os difratogramas das Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, integra os cristais newberita, hidroxiapatita e monetita sobre ela adsorvidos.

Autores relatam (Maarup *et al.*, 2023; Ahmad *et al.*, 2020; Hussain *et al.*, 2014) que a remoção de fósforo do esgoto gerado pelo mecanismo de adsorção ocorre exclusivamente pela elevada quantidade de cálcio, magnésio, ferro e sílica. Destaca-se que o elemento cálcio favorece um meio alcalino e promove a retenção do fósforo por meio da precipitação, formação e deposição de Ca-P na superfície dos grãos de escória.

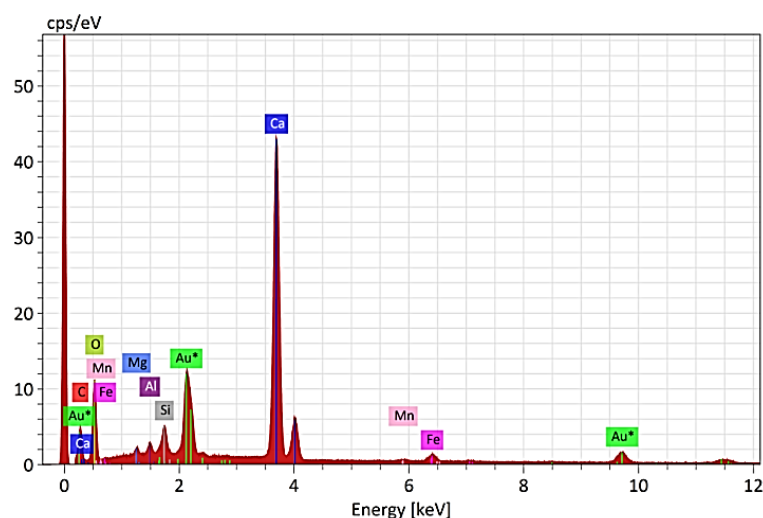


Figura 4.20: EDS da escória antes de ser usada no filtro reativo de escória.
Fonte: Autoria própria.

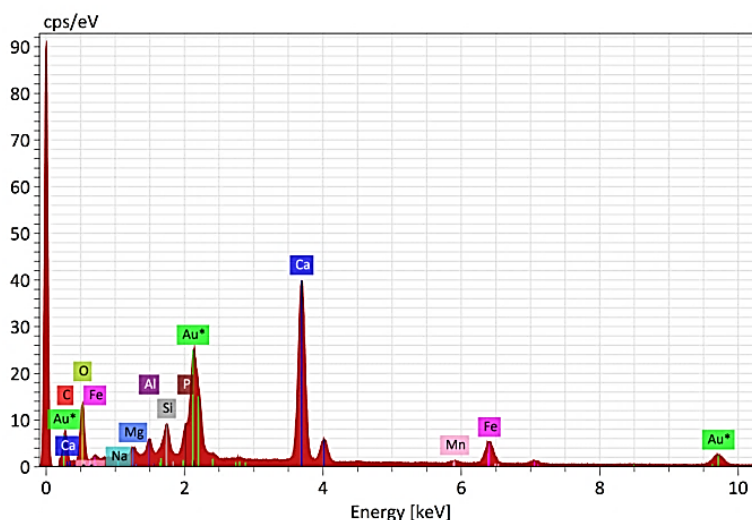


Figura 4.21: Ponto A. Incidência de fósforo na superfície da escória.
Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.22 apresenta a imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da escória antes e após passar pelo FRE. Observa-se que nos três pontos ocorreu a precipitação dos cristais, conforme mencionado anteriormente. Foram destacados nas imagens os precipitados de C/P/O.

A imagem A, referente à escória antes do experimento, evidencia uma superfície grosseira, conforme Barca *et al.*, (2014). Existe nessa superfície uma predominância dos elementos Fe, Ca e O. As imagens B, C e D apresentam as superfícies das escórias após o experimento. Todas estão cobertas por uma camada de precipitados, contendo cristais romboédricos e porções em formato esferoidais e agulhar. Especificamente a morfologia dos cristais pode variar de acordo com as condições do processo, mas geralmente os cristais têm formato aciculares ou em formato de agulhas. Em todos os pontos do FRE, houve a cobertura da superfície da escória. Em alguns pontos, ocorreu maior formação de biofilme, o que se relaciona com a matéria orgânica. No trabalho de Barca *et al.*, (2014), as análises de EDS mostraram que os cristais romboédricos eram compostos principalmente de Ca, C e O (CaCO_3) e cristais esferoidais eram compostos principalmente por Ca, P e O (precipitados de fosfato de Ca). Isso indica que as amostras analisadas por EDS e MEV do presente estudo corroboram com os resultados de Vu *et al.*, 2021; Claveau-Mallet, 2017; Barca *et al.*, 2014 e Barca, 2012 tornando-se a coprecipitação de fosfato de Ca com CaCO_3 evidente.

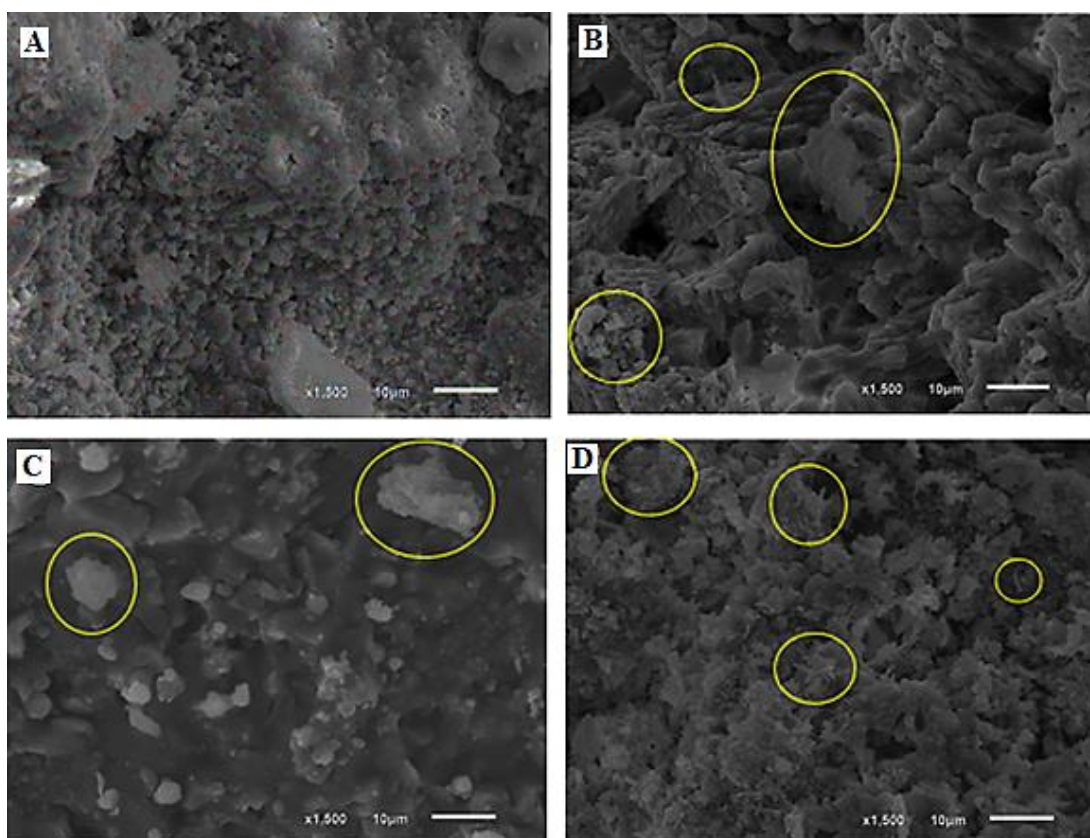


Figura 4.22: a) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) antes do experimento; b) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) após o experimento – início do FRE. c) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) após o experimento – meio do FRE; d) Superfície da escória de aciaria LD (BOF) após o experimento – saída do FRE.

Fonte: Autoria própria.

4.4 CONCLUSÕES

O estudo investigou as características cristalinas dos precipitados formados em um filtro reativo de escória (FRE). Realizou-se um estudo cristalográfico das técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Nos filtros reativos de escória removedores de fósforo, os precipitados de fosfato de cálcio se acumulam na superfície da escória. Ao longo do tempo, esses precipitados formam os cristais de fosfato de cálcio. A morfologia e o tamanho dos cristais variam de acordo com as condições de operação dos filtros, como o tempo de detenção hidráulico e a concentração de fósforo do esgoto. Outros cristais podem ser formados, isso dependerá das características do esgoto e das particularidades químicas da escória utilizada no processo.

Por meio dos difratogramas de DRX, foram identificadas as fases presentes e calculadas suas porcentagens. Identificaram-se os seguintes cristais:

- Ficha 5-586 - CaCO_3 (calcita);
- Ficha 9-432 - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxiapatita);
- Ficha 39-373 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (gismondina);
- Ficha 35-780 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberrita);
- Ficha 9-80 - $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ (monetita).

O cristal majoritariamente presente foi a calcita, com a amostra A1 (início do filtro) apresentando menor percentual (28,6%) e a amostra B1 (meio do filtro) apresentando maior percentual (68,2%). Posteriormente, o cristal mais presente foi a newberrita, com a amostra C3 (final do filtro) apresentando menor percentual (8,5%) e a amostra C2 (final do filtro) apresentando maior percentual (29,8%).

O *software* CELREF foi usado para os calculados dos parâmetros de rede e dos volumes das células unitárias referentes a cada estrutura cristalina, para cada amostra. Após o cálculo dos parâmetros de rede e dos volumes das células unitárias, verificou-se que esses parâmetros cristalográficos das amostras foram similares aos das fichas referenciais de cada cristal. Essas características classificam os precipitados formados no FRE como materiais cristalinos e de alta pureza.

De acordo com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram detectados cristais na superfície das escórias de todos os pontos do filtro reativo de escória. Detectou-se também a formação de biofilme na superfície da escória e não foram identificados pontos de obstrução hidráulica ao longo do filtro.

Todos os cristais identificados são materiais potenciais para serem utilizados na área agrícola como fertilizantes ricos em cálcio e fósforo. Fica como sugestão para trabalhos futuros a realização de testes em vasos para analisar a eficácia no desenvolvimento das plantas e a comparação com os fertilizantes comerciais.

O uso de filtros de escória de aço para remover fósforo do esgoto pode ser enquadrado como uma tecnologia na economia circular, pois utiliza um subproduto industrial (a escória de aço) para tratar um resíduo (o esgoto) e recuperar um recurso valioso (o fósforo). Ao invés de

simplesmente descartar a escória de aço como resíduo, ela é utilizada como material de partida para remover o fósforo do esgoto e transformá-lo em um produto útil e valioso. Além disso, a tecnologia pode ajudar a reduzir a dependência de fontes não renováveis de fósforo, que é um recurso finito e estratégico. Além desses benefícios, a utilização desses materiais gerou um produto com alto potencial para ser usado como fertilizante agrícola, que beneficiará a indústria dos fertilizantes ao favorecer o retorno do fósforo e proteger as rochas fosfáticas, que são fontes de fósforo esgotáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, S.Z.N.; AL-GHEETHI, A.; HAMDAN, R.; OTHMAN, N. Efficiencies and mechanisms of steel slag with ferric oxides for removing phosphate from wastewater using a column filter system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09582-7>.

ALI, A., CHIANG, Y. W., SANTOS, R. M. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. **Minerals**, 12(2), 205, 2022. <https://doi.org/10.3390/min12020205>.

ALTERMATT, U., BROWN, I. A real-space computer-based symmetry algebra. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 1, 125-130, 1987. <https://doi.org/10.1107/S0108767387099756>.

ANDERSON, N.P., HART, J.M., SULLIVAN, D.M., CHRISTENSEN, N.W., HORNECK, D.A., & PIRELLI, G.J. Applying Lime to Raise Soil pH for Crop Production (Western Oregon), **Oregon State University Extension. Publication**, Oregon State University. 1-21, 2013.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver, 2017.

AUTHIER, A. *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2001.

BABIĆ- IVANČIĆ, V., KONTREC, J., BREČEVIĆ, L. & KRALJ, D. Kinetics of struvite to newberyite transformation in the precipitation system $\text{MgCl}_2\text{--NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--NaOH--H}_2\text{O}$, **Water Research**, vol. 40, no. 18, pp. 3447- 3455, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.waters.2006.07.026>.

BAIG, N., KAMMAKAKAM, I., FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, 1821–1871, 2021. DOI: 10.1039/d0ma00807a.

BARCA, C. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants. Tese de doutorado, Chemical and Process Engineering. Ecole des Mines de Nantes, 253 p. 2012.

BARCA, C., GÉRENTE, C., MEYER, D., CHAZARENC, F., ANDRÈS, Y. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. **Water Res** 46(7):2376–2384. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.012>.

BARCA, C., MEYER, D., LIIRA, M., DRISSEN, P., COMEAU, Y., ANDRÈS, Y., CHAZARENC, F. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: Removal mechanisms and performance. **Ecological Engineering**, v. 68, p. 214–222, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.065>.

BARCA, C., ROCHE, N., TROESCH, S., ANDRÈS, Y., CHAZARENC. Modelling hydrodynamics of horizontal flow steel slag filters designed to upgrade phosphorus removal in

small wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Management**, 206, p. 349-356, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.040>.

BARELLA, S.; BONDI, E.; DI CECCA, C.; CIUFFINI, A.F.; GRUTTADAURIA, A.; MAPELLI, C.; MOMBELLI, D. New perspective in steelmaking activity to increase competitiveness and reduce environmental impact. **La Metallurgia Italiana**, 16, 31–40, 2014.

BIANCO, L.; PORISIENSI, S. Trasformazione da lineare a circolare del processo eaf. Esperienza in ferriere nord spa: IL caso della scoria siviera e dei carboni. **La Metallurgia Italiana**, 108, 1–26, 2016.

BOWDEN, L.I., JARVIS, A.P., YOUNGER, P.L., JOHNSON, K.L. Phosphorus removal from wastewaters using basic oxygen steel slag. **Environmental Science & Technology**, 43 (7), 2476–2481, 2009. <https://doi.org/10.1021/es801626d>.

BRADY, N.C., WEIL, R.R. The Nature and Properties of Soils. 15th Edition. **Pearson Education**, Inc. p. 480-483, 2016.

BRANCA, T. A., COLLA, V., ALGERMISSEN, D., GRANBOM, H., MARTINI, U., MORILLON, A., PIETRUCK, R., ROSENDAHL, S. Reuse and Recycling of By-Products in the Steel Sector: Recent Achievements Paving the Way to Circular Economy and Industrial Symbiosis in Europe. **Metals**, v. 10, 2020. <https://doi.org/10.3390/met10030345>.

ÇELEN, I., BUCHANAN, J.R., BURNS, R.T., BRUCE ROBINSON, R. & RAJ RAMAN, D. Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure, **Water Research**, vol. 41, no. 8, pp. 1689- 1696, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.waters.2007.01.018>.

CHEIN, S. H., MENON, R. G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, 41(3), 227-234, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00748312>.

CHEN, C., HUANG, Z., YUAN, W., LI, J., CHENG, X., CHI, R. Pressure effecting on morphology of hydroxyapatite crystals in homogeneous system. **Cryst. Eng. Comm.**, 13, 1632–1637, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ce00090f>.

CLAVEAU-MALLET, D. Phosphorus Treatment by Steel Slag Filters Modelling of Removal Mechanisms and Application for Phosphorus Removal from Septic Tank Effluents. Tese de doutorado, Université de Montréal, 205 p. 2017.

CLAVEAU-MALLET, D., COMEAU, Y. Chemical clogging and evolution of head losses in steel slag filters used for phosphorus removal. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 6, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12061517>.

CLAVEAU-MALLET, D., COURCELLES, B.; PASQUIER, P.; COMEAU, Y. Numerical simulations with the P-Hydroslag model to predict phosphorus removal by steel slag filters. **Water Research**, v. 126, p. 421-432, 2017. <https://doi.org/10.1021/es506164v>.

DAN-ASABE B., YARO S.A., YAWAS D.S., AKU S.Y. Water displacement and bulk density relation methods of finding density of powdered materials. **International Journal of**

Innovative Research in Science, Engineering and Technology, v.2(9):5561–5566, 2013. ISSN: 2319-8753.

DEKKER, A.J. The Crystalline State. In *Solid State Physics*; MacMillan Co Ltd.: New York, NY, USA, pp. 1–31, 1952.

DHAR, P., THORNHILL, M., KOTA, H. R. An Overview of Calcite Recovery by Flotation. **Materials Circular Economy**, 2:9, 2020. DOI: 10.1007/s42824-020-00006-y.

FAO. (2017). The Use of Nutrients in Crop Plants. <http://www.fao.org/3/y2780e/y2780e05.htm> <acesso em 22/02/2023>

FEENSTRA, T.P., DE BRUYN, P.L. Formation of calcium phosphates in moderately supersaturated solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, 475 9, 1979. <https://doi.org/10.1021/j100467a010>.

GOMES, H. I., ROGERSON, M., BURKE, I. T., STEWART, D. I., MAYES, W. M. Hydraulic and biotic impacts on neutralisation of high-pH waters. **Science of the Total Environment**, 601-602, 1271-1279, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.248>.

HACKMAN, J., OZYHAR, T., CHIEN, S. H., HILTY, F., WOODLEY, A., COOK, R. L. Evaluation of synthetic hydroxyapatite as a potential phosphorus fertilizer for application in Forest plantations, **Forest Science and Technology**, 18:3, 127-134, 2022. <https://doi.org/10.1080/21580103.2022.2115149>.

HAMDAN, R.; IBRAHIM, I.I.; WAN MOHAMED, W.A.; AL-GHEETHI, A.; OTHMAN, N.; MOHAMED, R. Optimizing the vertical flow aerated steel slag filter system with nitrifiers bacteria for the removal from domestic wastewater: A pilot study. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 96, 1067–1079, 2021.

HEUGHEBAERT, J.C., DE ROOIJ, J.F. AND NANCOLLAS G.H. The growth of dicalcium phosphate dihydrate on octacalcium phosphate at 25°C. **Journal of Crystal Growth**, 76(1): 192-198, 1986. ISSN/ISBN: 0022-0248.

HORICK, P. J. The Minerals of Iowa. Educational Series 2. Iowa Geological Survey, 123 North Capitol St., Iowa City, IA 52242, 108 p. 1974.

HUSSAIN, S. I., BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., JAMIESON-HANES, J. H., WOOTTON, B., BALCH, G., HIGGINS, J. Mechanisms of phosphorus removal in a pilot-scale constructed wetland/bof slag wastewater treatment system. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 4, 2015. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0376>.

HUSSAIN, S.I.; BLOWES, D.W.; PTACEK, C.J.; OLDING, D. Phosphorus removal from lake water using basic oxygen furnace slag: System performance and characterization of reaction products. **Environmental Engineering Science**, v. 31, 631–642, 2014. <https://doi.org/10.1089/EES.2014.0074>.

IACOBESCU, R. I., ANGELOPOULOS, G. N., VALSAMI S, P. T., BLANPAIN, B., PONTIKES, Y. Ladle metallurgy stainless steel slag as a raw material in ordinary Portland cement Production: a possibility for industrial symbiosis. **Journal of Cleaner Production**. V. 112, Part 1, 872-881, 2016.

IN, Y., AMORNKITBAMRUNG, U., HONG, M., SHIN, H. On the Crystallization of Hydroxyapatite under Hydrothermal Conditions: Role of Sebacic Acid as an Additive. **ACS Omega**, 5, 27204–27210, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03297>.

JIANGA, Y. I., LINGA, T. C., SHIA, C., PANB., S. Y. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete — A review. *Resources, Conservation & Recycling*. 187-197, 2018.

KASPRZYK, M.; GAJEWSKA, M. Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy and closed circuit of P. Sci. **Total Environ.** 650, 249–256, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.034>.

KIM, E.H., LEE, D.W., HWANG, H.K., YIM, S. Recovery of phosphates from wastewater using converter slag: kinetics analysis of a completely mixed phosphorus crystallization process. **Chemosphere**, 63 (2), 192–201, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.029>.

KLEINMAN PJ, SHARPLEY AN, MOYER BG, ELWINGER GF. Effect of mineral and manure phosphorus sources on run-off phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, 31(6):2026–2033, 2002. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.2026>.

KRISKOVA L., PONTIKES Y., CIZER Ö., MERTENS G., VEULEMANS W., GEYSEN D., JONES P.T., VANDEWALLE L., VAN BALEN K., BLANPAIN B. Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags. **Cem. Concr. Res.** 2012;42:778–78, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.02.016>.

LAUGIER, J. **CELREF**. 1999.

LAUGIER, J., BOCHU, B. Tutorials and Examples – LMGP Suite for Windows – Basic Demonstration of CELREF Unit-Cell Refinement Software on a Multiphase System, London: Collaborative Computational Project no. 14, 2003. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm>. <acesso em março/2023>).

LEE, M. X-ray Diffraction for Materials Research from Fundamentals to Applications; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2021.

LIU, W., ALDAHRI, T., XU., XU, C., LI, C., ROHANI, S. Synthesis of sole gismondine-type zeolite from blast furnace slag during CO₂ mineralization process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9-1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104652>.

LIU, X., YUAN, L., YUAN Y., LIU S. Phosphorus Removal from Wastewater by Steel Slag Ceramsite Filter. **Nature Environment and Pollution Technology**, V. 18, p. 579-585, 2019. ISSN: 2395-3454.

LUNDIN M, NORELAND D, GANE P, SCHOELKOPF J, RIDGWAY C, MILLQVIST-FUREBY A. Porous calcium carbonate as a carrier material to increase the dissolution rate of poorly soluble flavoring compounds. **Food Funct.** 8(4):1627–1640, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6FO01579D>.

MAARUP, S. N., HAMDAN, R., OTHMAN, N., GHEETHI, A. A., ALKHADHER, S., EL-HADY, M. M. A., SAEED, S. E. S. Steel Slag and Limestone as a Rock Filter for Eliminating Phosphorus from Domestic Wastewater: A Pilot Study in a Warm Climate. 15(4), 657, **Water**, 2023. <https://doi.org/10.3390/w15040657>.

MANAN, W. N. A. A., AZIZ, N. A. A. Optimization of Soil pH by Using Calcium Carbonate (CaCO_3) Obtained from Seashell Waste. Vol 1 No 01, 2018.

MATSUBARA, E.; SHINODA, K.; WASEDA, Y. X-ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.

METCALF & EDDY; BURTON, F.L.; TCHOBANOGLOUS, G.; TSUCHIHASHI, R. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, 3rd ed.; McGraw-Hill Education: New York, NY, USA, 2014.

MIZUTANI, U.; SATO, H. The Physics of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule. **Crystals**, 7 (1), 9, 2017. <https://doi.org/10.3390/cryst7010009>.

NDEGWA, P.M.; ZHU, J.; LUO, A. Influence of temperature and time on the removal of phosphorus in swine manure during batch aeration. **J. Environ. Sci. Health Part B**, 38, 73–87, 2003. <https://doi.org/10.1081/PFC-120016607>.

NORUZ, M. HADIAN, P., SOLEIMANPOUR, L., MA'MANI, L., SHAHBAZI, K. Hydroxyapatite nanoparticles: an alternative to conventional phosphorus fertilizers in acidic culture media. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, 2023. <https://doi.org/10.1186/s40538-023-00437-0>.

OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K.P. Effects of Dissolved Mineral Species on the Dissolution/Precipitation Characteristics of Calcite and Apatite. *Colloids and Surfaces*, v. 15, p. 295-307, 1985. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80080-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80080-9).

OKORONKWO, M., MONDAL, S., WANG, B., MA, H., KUMAR, A. Formation and stability of gismondine-type zeolite in cementitious systems. **Journal American Ceramic Society**, 00:1–13, 2020. <https://doi.org/10.1111/jace.17572>.

OTHMAN, A.; DUMITRESCU, E.; ANDREESCU, D.; ANDREESCU, S. Nanoporous Sorbents for the Removal and Recovery of Phosphorus from Eutrophic Waters: Sustainability Challenges and Solutions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6 (10), 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01809>.

PASSOS, C. A. C. et al. Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo HgReBaCaCuO-1223. Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), p.77, 2001.

PINATHA, Y.; POLPRASERT, C.; ENGLANDE, A.J., JR. Product and cost perspectives of phosphorus recovery from human urine using solid waste ash and sea salt addition—A case of Thailand. **Science of The Total Environment**, 713 (9), 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136514>.

PUTNAM, C.; HAMMEL, M.; HURA, G.L.; TAINER, J. X-ray solution scattering (saxs) combined with crystallography and computation: Defining accurate macromolecular structures, conformations and assembling in solution. **Q. Rev. Biophys.** 40, 191–285, 2007. <https://doi.org/10.1017/S0033583507004635>.

PYTKA-WOSZCZYLO, A.; RÓŻAŃSKA-BOCZULA, M.; GIZIŃSKA-GÓRNA, M.; MARZEC, M.; LISTOSZ, A.; JÓŹWIAKOWSK, K. Efficiency of Filters Filled with Rockfos for Phosphorus Removal from Domestic Sewage. **Adv. Sci. Technol. Res. J** 16, 176–188, 2022. <https://doi.org/10.12913/22998624/152527>.

RIVERA-MUÑOZ, E. M. Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges, Prof. Reza Fazel (Ed.), ISBN: 978-953-307-309-5, 2011. <https://doi.org/10.5772/19123>.

SILVA, B. J. B., SILVA, A. O. S., NETO, P. P. M., COSTA, T. P. M., JÚNIOR, L. V. S., RIBEIRO, L. M. O., ALENCAR, S. L., SILVA, A. E., SANTOS, R. B. Análise quantitativa das zeólitas ferrierita, ZSM-5 e mordenita presentes em amostras sintetizadas. **Cerâmica**, 61, 14-22, 2015. <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613571842>.

SINGH, S. K., REKHA, P., SURYA, M. Utilization of Linz–Donawitz slag from steel industry for waste minimization. **Journal of Material Cycles and Waste Management**. V. 22, p. 611–627, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-00981-z>.

VALSAMI-JONES, E. Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters. **Mineralogical Magazine**, Vol. 65(5), pp. 611–620, 2001.

VON SPERLING, M.; SEZERINO, P. H. Dimensionamento de *wetlands* construídos no Brasil. **Publicação online Boletim Wetlands Brasil**. Boletim *Wetlands* Brasil, Edição Especial, dezembro, 2018.

VU, M. T. NGUYEN, L. N., JOHIR, M. A. H. NGO, H. H., SKIDMORE, C., FONTANA, A., GALWAY, B., BUSTAMANTE, H., NGHIEM, L. D. Phosphorus removal from aqueous solution by steel making slag – Mechanisms and performance optimisation. **Journal of Cleaner Production**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124753>.

VU, M.T., NGUYEN, J.N., JOHIR, M.A.H., SKIDMORE, C., FONTINA, A., GALWAY, B., BUSTAMANTE, H., NGHIEM, L. D. Phosphorus removal from aqueous solution by steel making slag – Mechanisms and performance optimization. **Journal of Cleaner Production**. V. 284, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124753>.

WANG, C., S. YU, D. M. Cwierny, Y. Yin, and N. V. Myung. Phosphate removal using surface enriched hematite and tetra-nbutylammonium bromide incorporated polycrylonitrile composite nanofibers. **Science of The Total Environment**. V. 770, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145364>.

WHITE, P.J, BROADLEY, M.R. Calcium in Plants. **Annals of Botany**, 92, 487-51, 2003. DOI: 10.1093/aob/mcg164.

XIONG, L., WANG, P., HUNTER, M. N., KOPITTKKE, P. M. Bioavailability and movement of hydroxyapatite nanoparticles (HA-NPs) applied as a phosphorus fertiliser in soils. **Environ. Sci.: Nano**, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EN00751A>.

YAO, S.; WU, S.; SONG, B.; KOU, M.; ZHOU, H.; GU, K. Multi-objective optimization of cost saving and emission reduction in blast furnace ironmaking process. **Metals**, 8, 97, 2018. <https://doi.org/10.3390/met8120979>.

YILDIRIM, I. Z., PREZZI, M. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. **Advances in Civil Engineering**, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/463638>.

ZAHARAH, A.R.; ZULKIFLI, H.; SHARIFUDDIN, H.A.H. Evaluating the efficacy of various phosphate fertilizer sources for oil palm seedlings. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 1996, 47, 93–98.
ZAPATA F, ROY RN. Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. **FAO Fertilizer Plant Nutrition Bulletin**. 1–148, 2004.

ZHANG, X. M., HU, C., HE, Z. Q., ABBAS, Y., LI, Y., LV, L. F., HAO, X. Y., GAI, G. S., HUANG, Z. H., YANG, Y. F, YUN, S. N. Microcrystalline Apatite Minerals: Mechanochemical Activation for Agricultural Application. **Minerals**, 9(4), 211, 2019, <https://doi.org/10.3390/min9040211>.

ZUO M, RENMAN G, GUSTAFSSON, J. P. KLYSUBUN, W. Dual slag filters for enhanced phosphorus removal from domestic wastewater: performance and mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, V. 25, p. 7391-7400, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0925-y>.

Apêndice II

Parâmetros de rede

Ficha 5-586 - CaCO_3 (calcita)

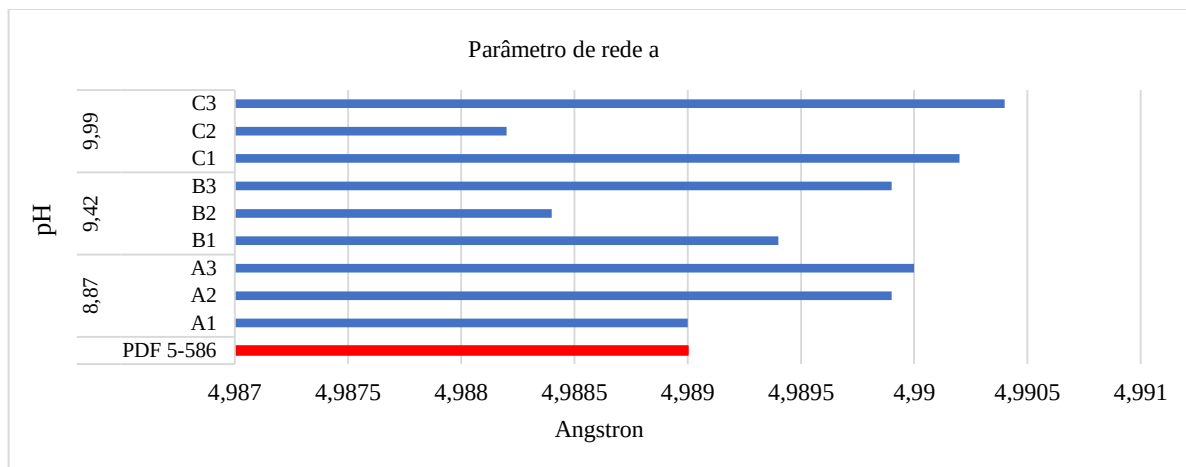


Figura 4.23: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita.
Fonte: Autoria própria.

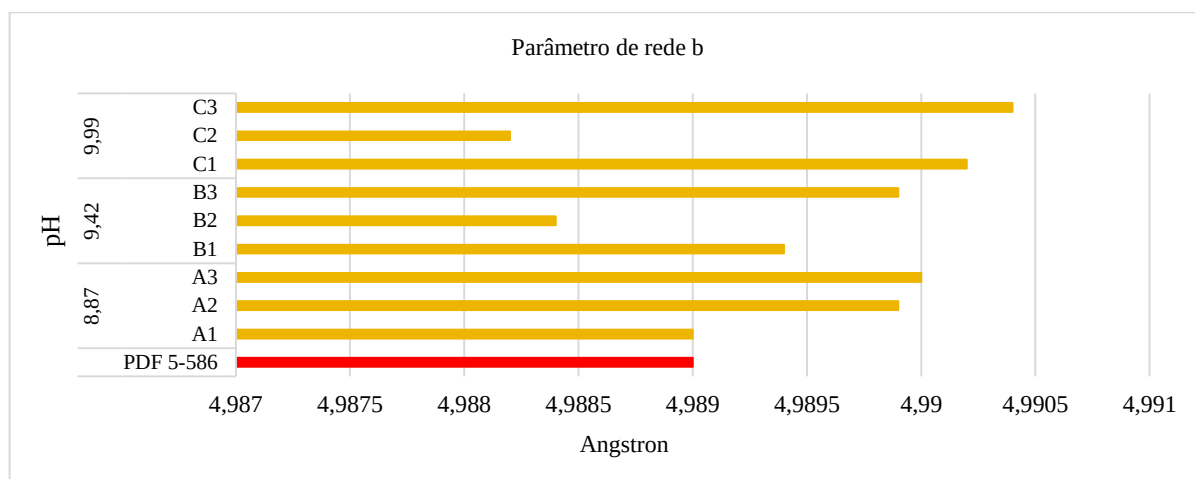


Figura 4.24: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita.
Fonte: Autoria própria.

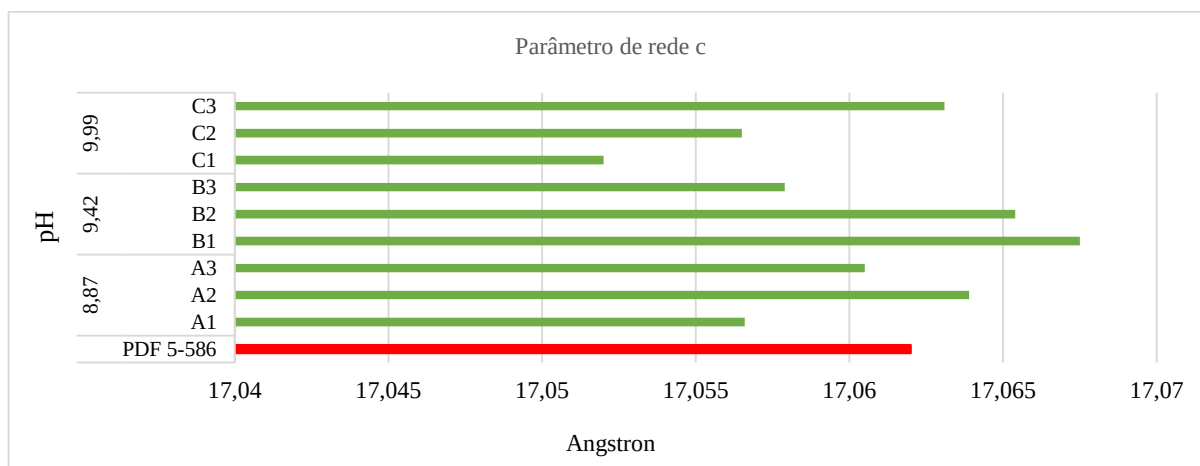


Figura 4.25: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita.
Fonte: Autoria própria.

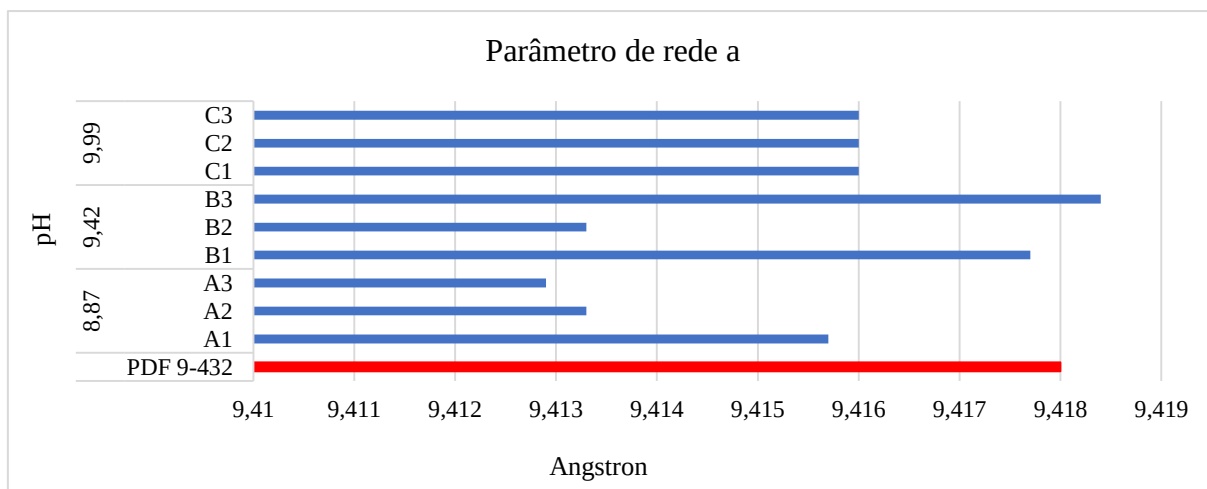
Ficha 9-432 - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxiapatita)

Figura 4.26: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita.

Fonte: Autoria própria.

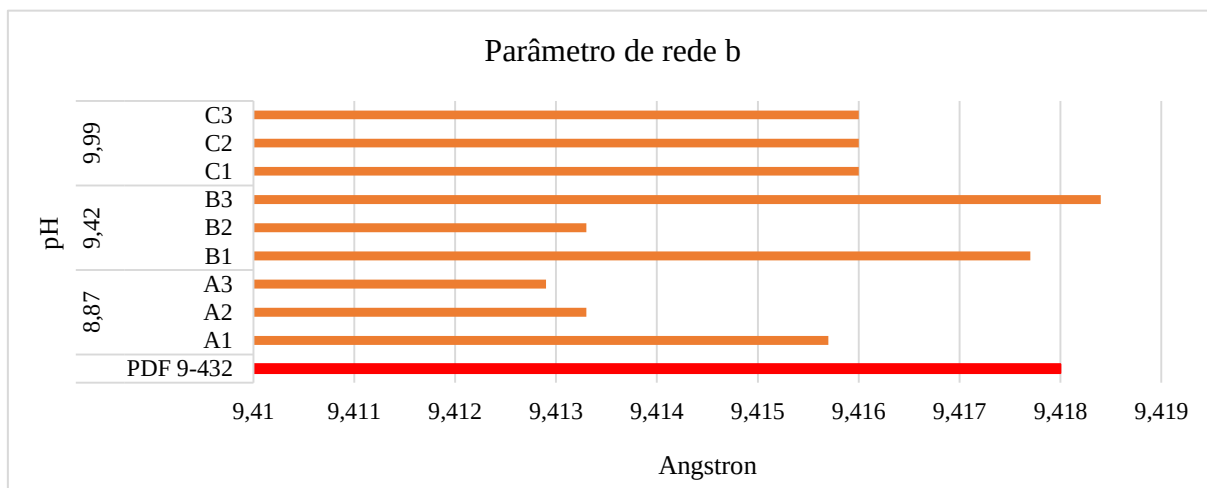


Figura 4.27: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita.

Fonte: Autoria própria.

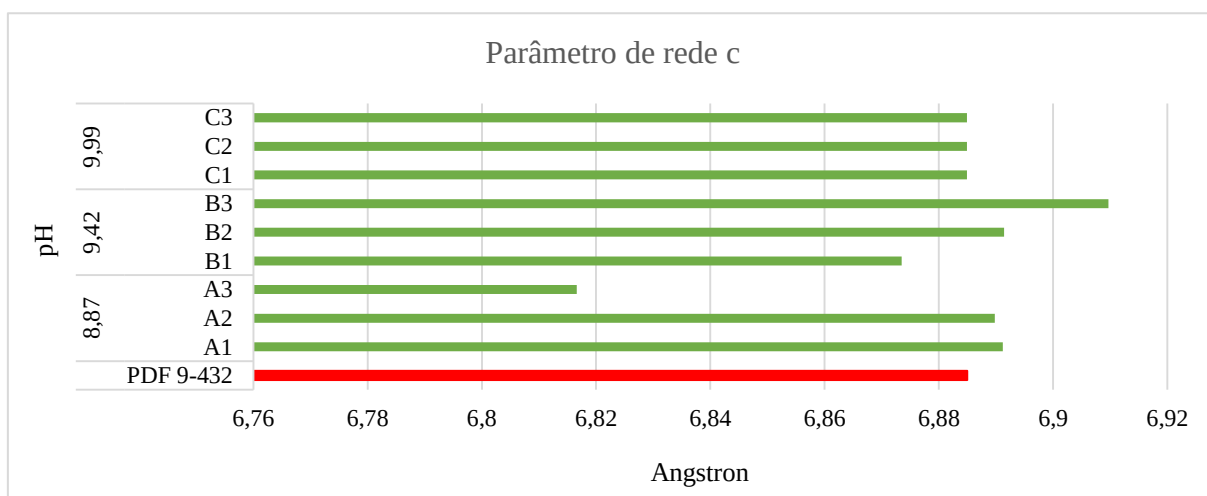


Figura 4.28: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita.

Fonte: Autoria própria.

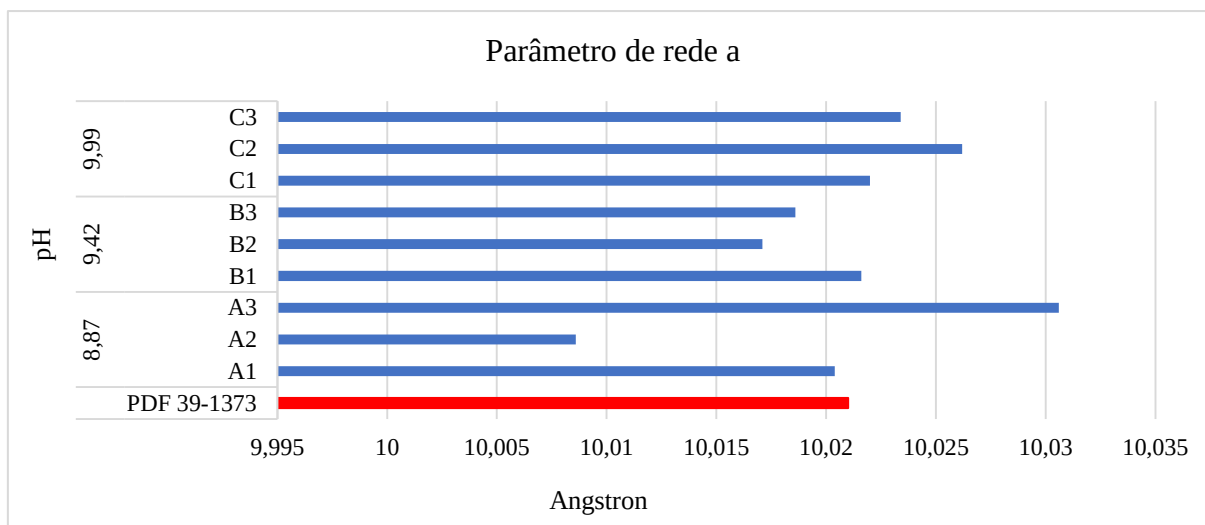
Ficha 39-373 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (gismondina)

Figura 4.29: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina.
Fonte: Autoria própria.

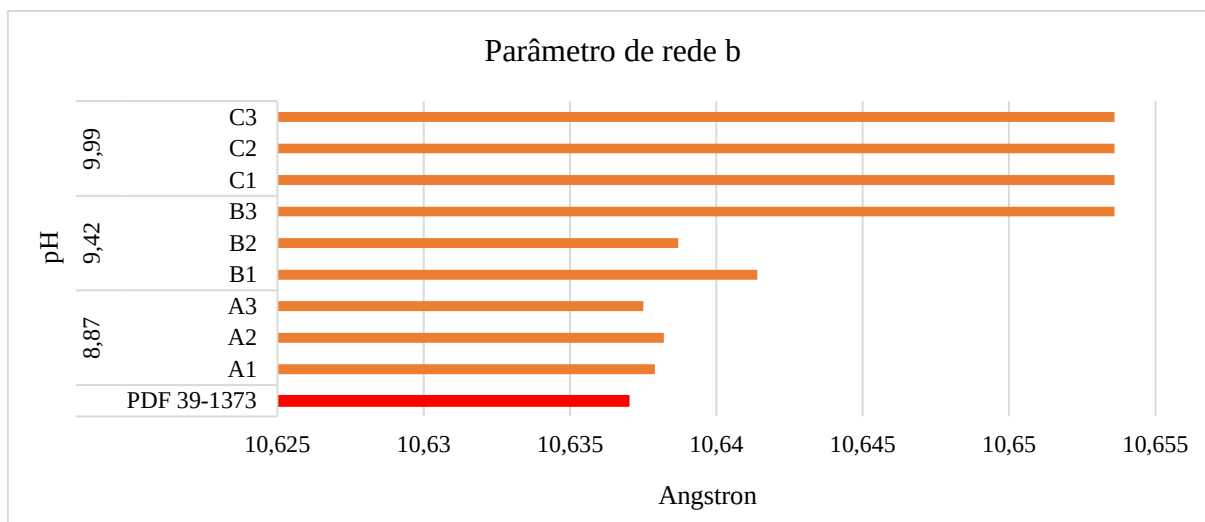


Figura 4.30: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina.
Fonte: Autoria própria.

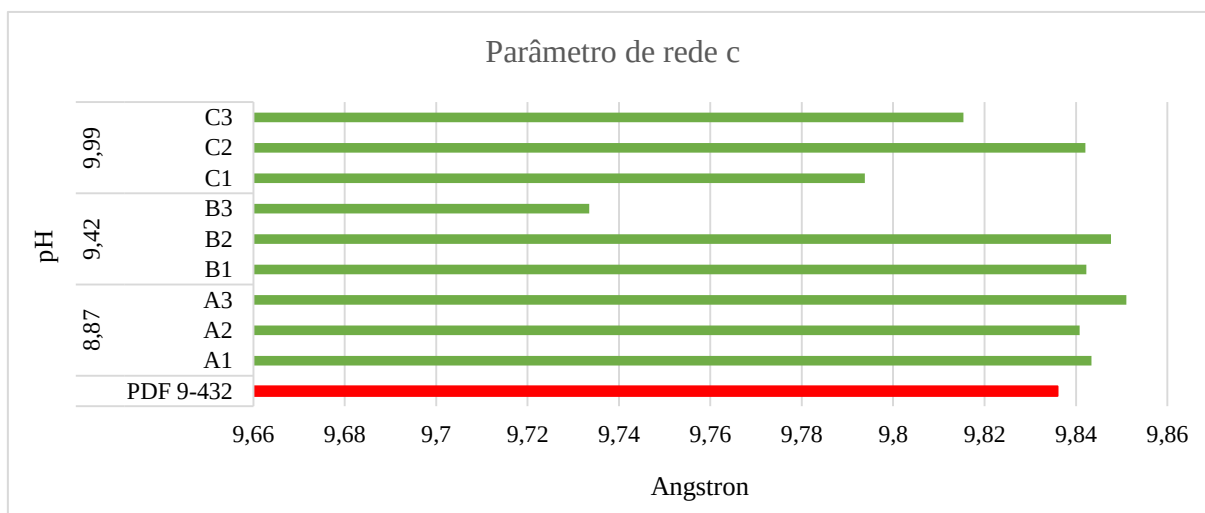


Figura 4.31: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina.
Fonte: Autoria própria.

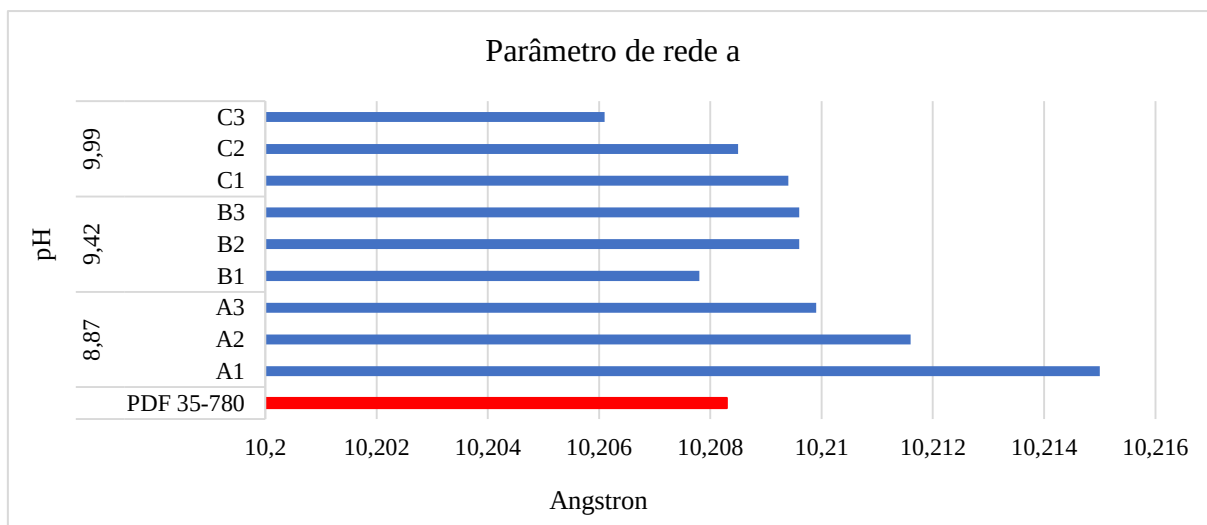
Ficha 35-780 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberrita)

Figura 4.32: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita.
Fonte: Autoria própria.

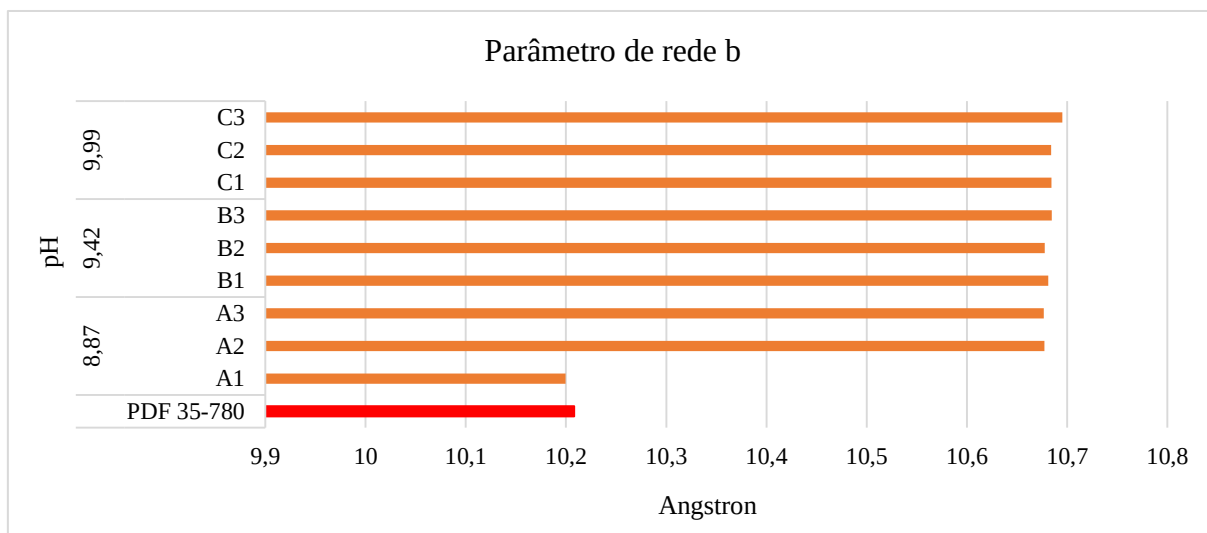


Figura 4.33: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita.
Fonte: Autoria própria.

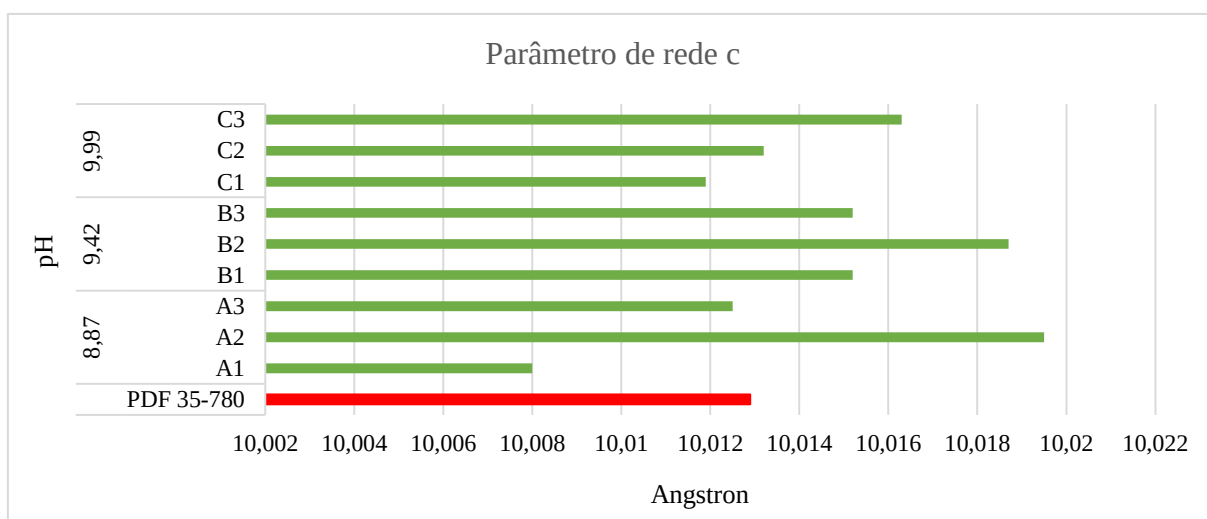


Figura 4.34: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita.
Fonte: Autoria própria.

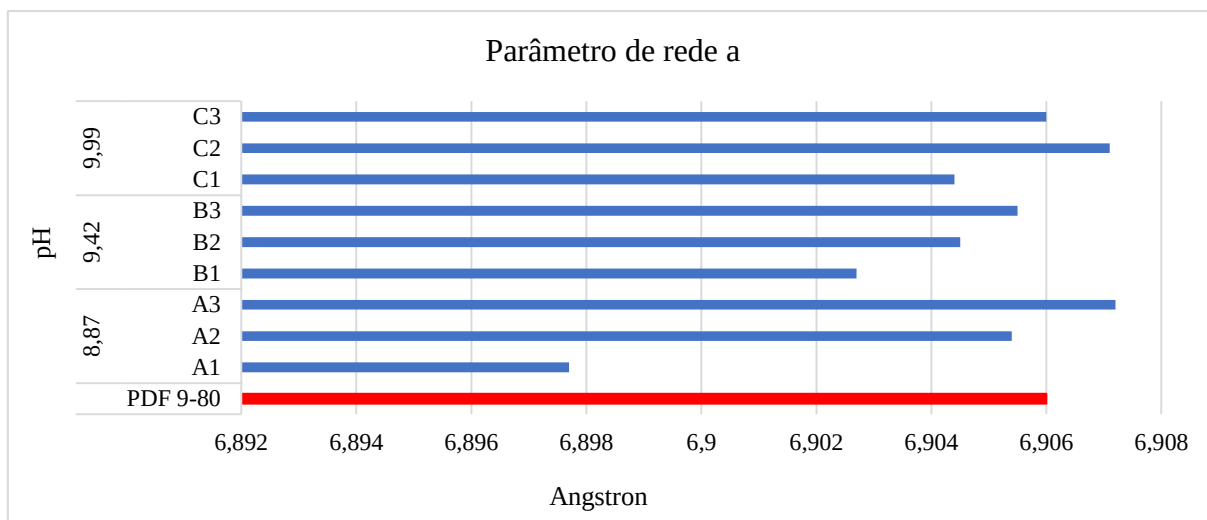
Ficha 9-80 - $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ (monetita)

Figura 4.35: Comparativo entre os parâmetros de rede a das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita.
Fonte: Autoria própria.

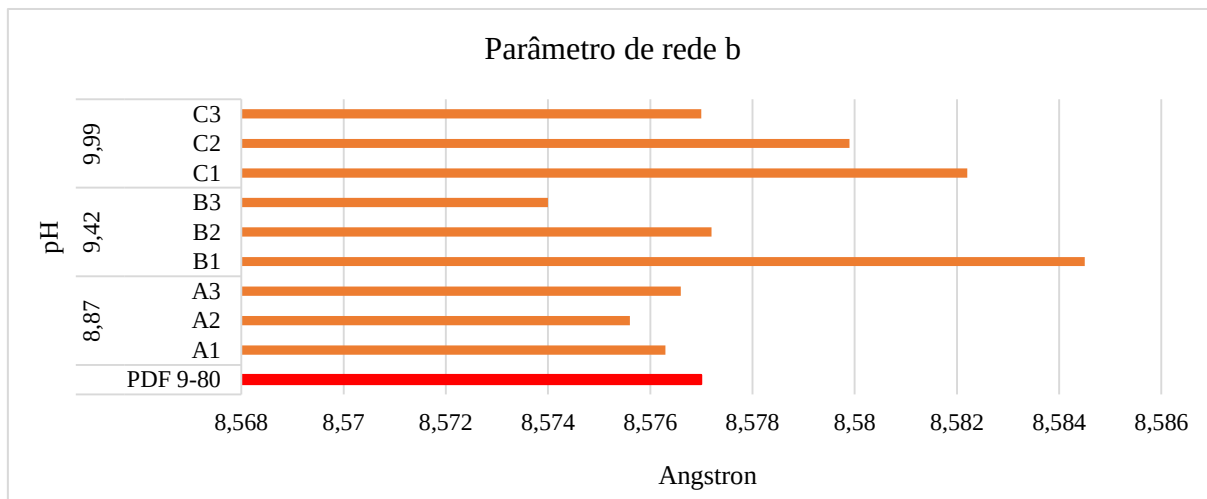


Figura 4.36: Comparativo entre os parâmetros de rede b das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita.
Fonte: Autoria própria.

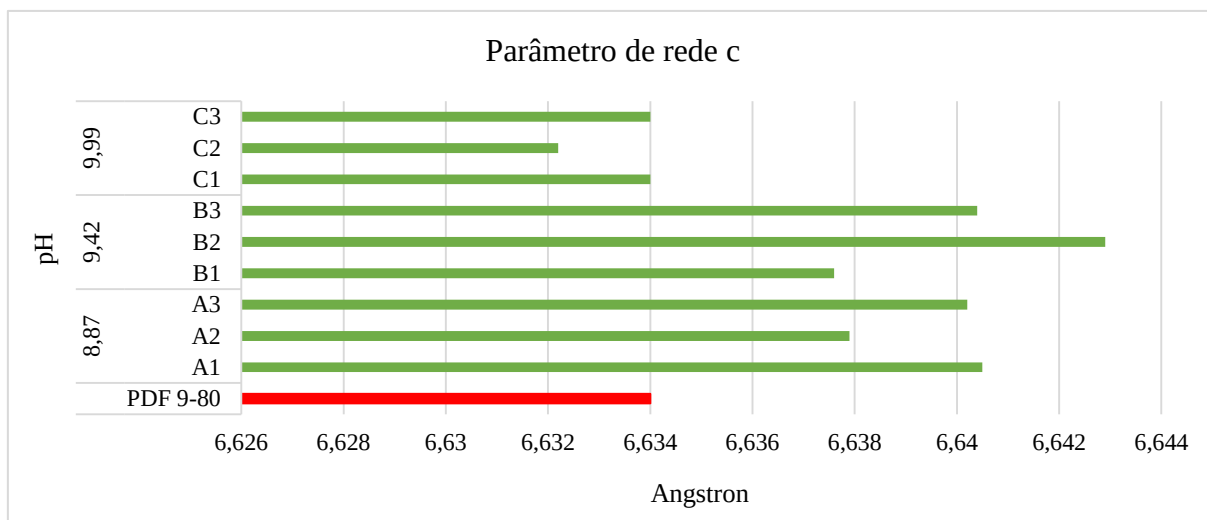


Figura 4.37: Comparativo entre os parâmetros de rede c das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita.
Fonte: Autoria própria.

Volume da célula unitária

CaCO_3 (calcita)

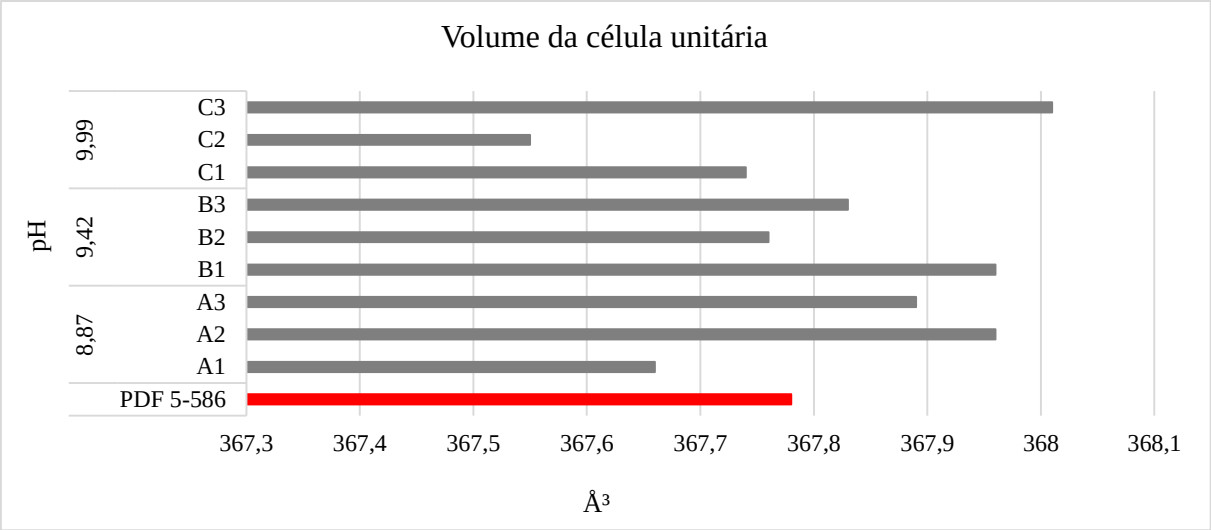


Figura 4.38: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da calcita.
Fonte: Autoria própria.

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxiapatita)

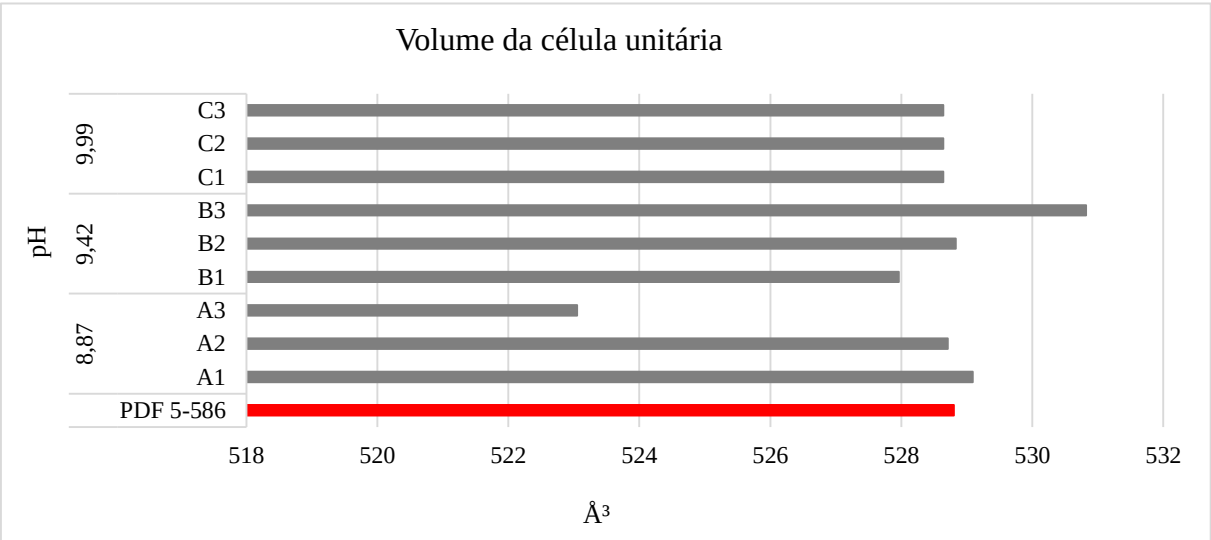


Figura 4.39: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da hidroxiapatita.
Fonte: Autoria própria.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (gismondina)

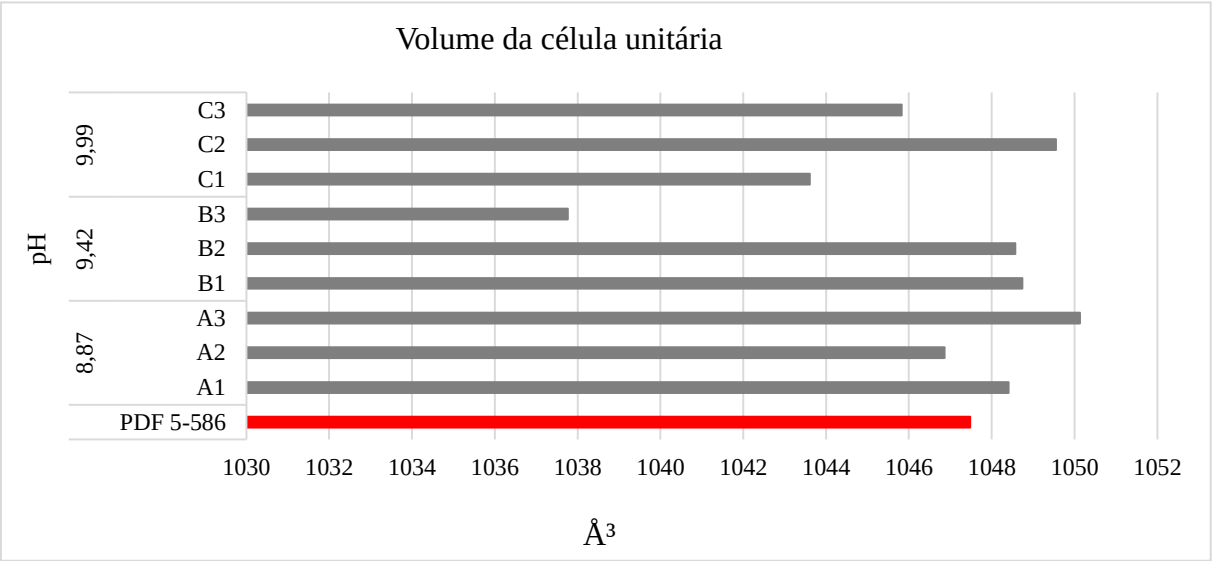


Figura 4.40: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da gismondina.
Fonte: Autoria própria.

$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberrita)

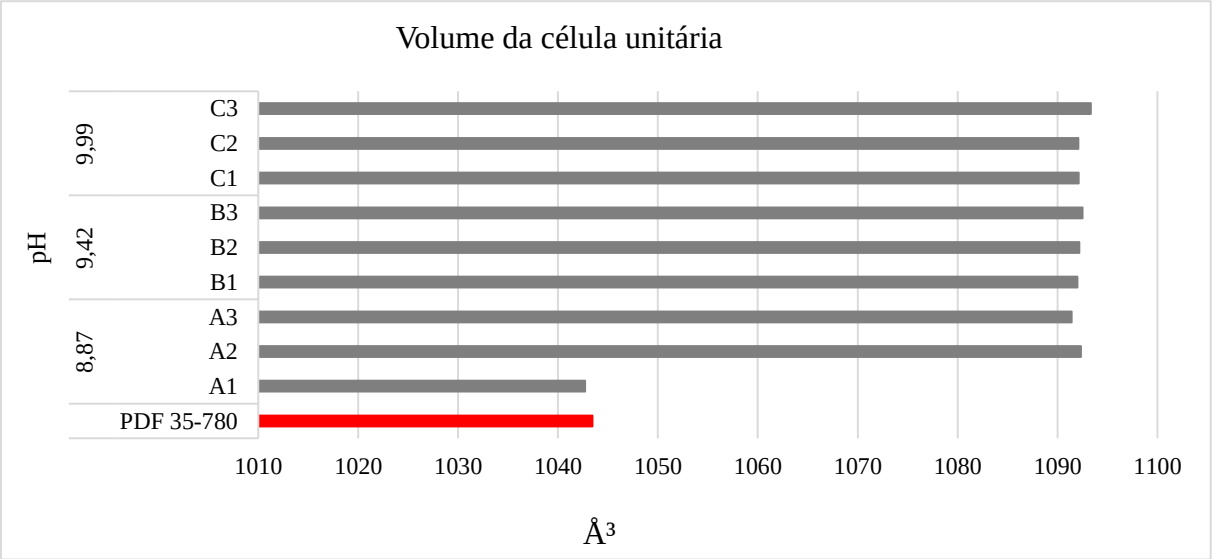


Figura 4.41: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da newberrita.
Fonte: Autoria própria.

CaPO₃(OH) (monetita)

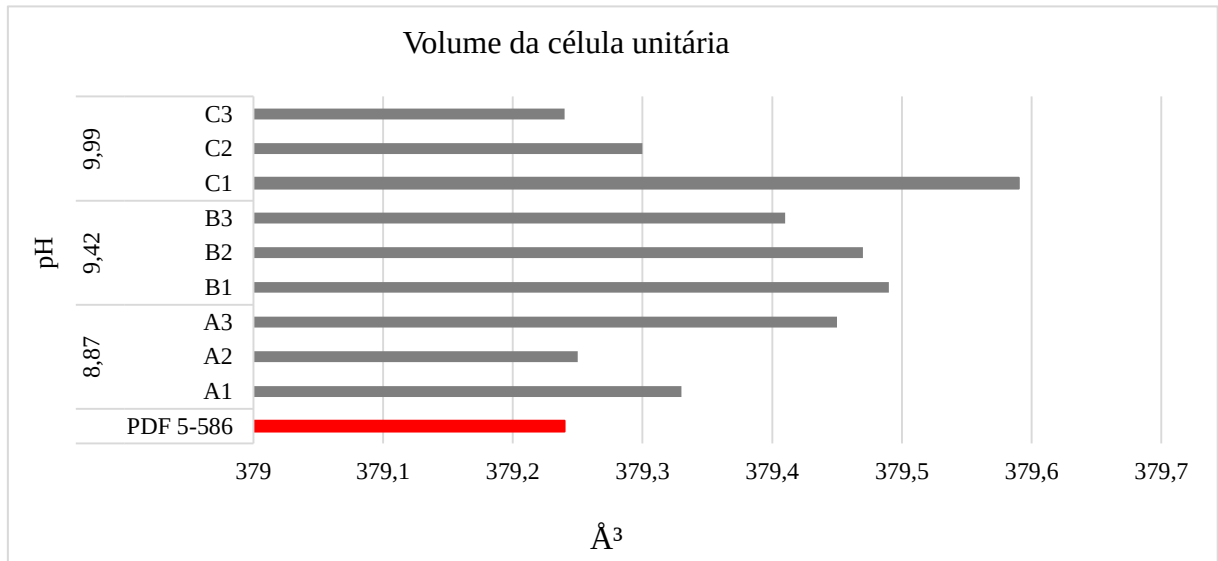


Figura 4.42: Comparativo entre os volumes das células unitárias das amostras em relação ao da ficha padrão da monetita.

Fonte: Autoria própria.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

5.1 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos na presente tese, foram consideradas relevantes as seguintes conclusões:

- A combinação de um *wetland* francês seguido de um filtro reativo de escória é uma tecnologia eficiente para o tratamento a nível terciário do esgoto sanitário. Com essa alternativa foi possível remover P total, P-PO_4^{3-} , NTK, N-NH_4^+ , $\text{DBO}_{5,20}$, DQO, SST, turbidez e coliformes termotolerante. Essa tecnologia enquadra-se no conceito da economia circular, sendo uma solução eficiente e de baixo custo para aplicações em estações de tratamento de esgoto nos tamanhos convencionais e para aplicações nas regiões descentralizadas;
- As macrófitas *Typha domingensis* utilizadas no *wetland* francês apresentaram bom desempenho e foram favoráveis ao sistema de tratamento, sendo uma opção de baixo custo de implementação e manutenção. Sobre a formação da camada de lodo nos módulos do *wetland* francês, isso ocorreu após o terceiro mês de operação do sistema e se desenvolveu com mais eficiência após a submissão da taxa hidráulica de $0,6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$;
- O material acumulado na superfície do *wetland* francês apresentou-se como elemento fundamental no sistema *wetland* francês e auxiliou para uma distribuição uniforme do efluente sobre todo meio granular. Observou-se que a camada de lodo formada também colaborou de forma expressiva na remoção de matéria orgânica e de sólidos suspensos do esgoto sanitário tratado;
- O coproduto da indústria siderúrgica, a escória de aciaria LD se apresentou como um material eficiente para a remoção de P total, P-PO_4^{3-} , NTK, N-NH_4^+ , $\text{DBO}_{5,20}$, DQO, SST, turbidez e coliformes termotolerantes do esgoto sanitário. A desfosfatação ocorreu pelo mecanismo de adsorção química do fósforo por meio da dissolução de CaO da escória seguida pela precipitação de fosfato de Ca, onde majoritariamente formou-se os seguintes cristais: CaCO_3 (calcita), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxiapatita), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (gismondina), $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberrita) e $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ (monetita). É de conhecimento que outros cristais podem ser formados, isso dependerá das características do esgoto e das particularidades químicas da escória utilizada no processo;
- No FRE, a remoção de fósforo ocorreu pela dissolução de CaO da escória com a disponibilidade de íons de Ca^{2+} e o elevado pH do sistema. Verificou-se que o TDH (tempo de detenção hidráulico) tem relação direta com o pH final do efluente devido ao tempo de contato do meio líquido com o meio granular. Portanto, quanto maior o TDH, maior será o pH final;
- Durante os 350 dias que ocorreram as análises físico-químicas da ETE piloto, foi verificado que para a obtenção de valores de P total $< 1 \text{ mg/L}$ e de coliformes termotolerantes $\leq 0 \text{ NMP}/100\text{mL}$, é necessário que a taxa de aplicação hidráulica superficial seja $\leq 0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ no *wetland* francês e um tempo de detenção hidráulico ≥ 3 dias no FRE;
- A obtenção do valor de pH superior a 9 devido ao ambiente alcalino do FRE foi o único parâmetro que não atendeu à Resolução CONAMA nº 430/2011 (seção III, Art. 21).

Contudo, essa condição do efluente do FRE foi solucionada com a aplicação do processo de neutralização via acidificação e com aeração artificial, sendo provado que tanto a aeração quanto a neutralização via acidificação são eficientes e podem ser aplicados em uma ETE com custo-benefício satisfatório;

- Através das técnicas cristalográficas utilizadas na caracterização dos cristais formados no filtro reativo de escória detectou-se que nos filtros os precipitados de fosfato de cálcio se acumularam na superfície da escória. De acordo com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram detectados cristais na superfície das escórias de todos os pontos do filtro reativo de escória. Detectou-se também a formação de biofilme na superfície da escória e não foram identificados pontos de obstrução hidráulica ao longo do filtro;
- Através do *software* CELREF usado para os cálculos dos parâmetros de rede e dos volumes das células unitárias referentes a cada estrutura cristalina, de cada amostra, detectou-se que ambos os parâmetros foram similares aos das fichas cristalográficas referenciais de cada cristal. Dessa forma, com essas características os precipitados formados no FRE ficam classificados como cristalinos e de alta pureza;
- Todos os cristais identificados são materiais potenciais de serem utilizados na área agrícola como fertilizantes ricos em cálcio e fósforo;
- A escória saturada com fósforo, ao final da vida útil de um filtro reativo, pode ser utilizada eficientemente como insumo para a higienização química alcalina de lodo de esgoto. O bio sólido produzido apresentará características compatíveis com a classe A da resolução CONAMA 498/2020;
- Finalmente, uma ETE piloto composta por um *wetland* francês (1º estágio) e por um filtro reativo de escória aciaria LD (BOF) (2º estágio) mostrou-se como uma combinação eficaz na desfosfatação e na desinfecção do esgoto sanitário. O uso de filtros de escória de aço para remover fósforo do esgoto pode ser enquadrado como uma tecnologia na economia circular, pois utiliza um subproduto industrial (a escória de aço) para tratar um resíduo (o esgoto) e recuperar um recurso valioso (o fósforo). Ao invés de simplesmente descartar a escória de aço como resíduo, ela é utilizada como material de partida para remover o fósforo do esgoto e transformá-lo em um produto útil e valioso. Além disso, essa tecnologia pode ajudar a reduzir a dependência das fontes não renováveis de fósforo, que é um recurso finito. A utilização desses materiais gerou um produto com alto potencial para ser usado como fertilizante agrícola, que beneficiará a indústria dos fertilizantes, favorecendo o retorno do fósforo e protegendo as rochas fosfáticas, que são fontes de fósforo esgotáveis.

5.2 RECOMENDAÇÕES PARA OS TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos, são consideradas relevantes as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Realizar testes em vasos utilizando o precipitado formado no filtro reativo de escória como fonte de fósforo, analisar a eficácia do desenvolvimento das plantas e comparar o material testado com os fertilizantes comerciais. Esses testes podem contribuir para uma avaliação mais completa do potencial agrícola e comercializável;
- Realizar estudos que apliquem a análise de ciclo de vida (ACV). A ACV permitirá uma avaliação detalhada dos diferentes estágios, incluindo a produção dos materiais utilizados no *wetland* e no filtro reativo de escória, as etapas de construção e operação, bem como o gerenciamento dos resíduos gerados. Isso fornecerá informações sobre o consumo de energia, uso de recursos naturais e outros impactos ambientais associados ao sistema em estudo;
- Realizar análise de viabilidade econômica abrangente da ETE piloto. Essa análise permitirá avaliar os aspectos financeiros e econômicos do projeto, considerando os custos de investimento necessários para implementar o *wetland* e o filtro reativo de escória (FRE), bem como os custos operacionais associados, como energia, manutenção e o gerenciamento dos resíduos.