GUSTAVO FACHINI MACLUF

**Avaliação da remoção de fósforo através da aplicação de lodos de
tratamento de água formado por diferentes tipos de coagulantes**

São Paulo

2021

GUSTAVO FACHINI MACLUF

**Avaliação da remoção de fósforo através da aplicação de lodos de
tratamento de água formado por diferentes tipos de coagulantes**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção de título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Hidráulica e Ambiental

Orientação: Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Macluf, Gustavo Fachini

Avaliação da remoção de fósforo através da aplicação de lodos de tratamento de água formado por diferentes tipos de coagulantes / G. F.

Macluf -- versão

corr. -- São Paulo, 2021.

86 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1. Adsorção de fósforo 2. Hidróxidos metálicos 3. Lodo de Estação de Tratamento de Água I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II. t.

Nome: MACLUF, Gustavo Fachini

Título: Avaliação da remoção de fósforo através da aplicação de lodos de tratamento de água formado por diferentes tipos de coagulantes

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção de título de
Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Julgamento _____

*Aos meus pais pela criação,
À minha esposa pelo carinho,
À vida pela vida.*

AGRADECIMENTOS

Transcrever os mais belos sentimentos de agradecimentos, às pessoas que me proporcionaram concluir mais uma etapa da vida, é uma forma de compartilhar da alegria.

Aos meus pais Antonio Ângelo e Maria Elisa, por me ensinarem com amor os princípios da vida;

À minha esposa Daniela, companheira de amor incondicional, que me apoiou em todos os momentos que me ausentei para os estudos;

Ao meu orientador prof. Dr. Sidney Seckler, pela sua dedicação, oportunidade de aprendizado e conselhos pra vida;

Aos amigos da empresa Sanex Soluções, pela motivação e oportunidade de desenvolvimento profissional;

Aos amigos e familiares que sempre estão presentes, perto ou longe;

Aos profissionais da área de saúde, que desafiaram os medos e enfrentaram de frente a pandemia em prol do bem dos pacientes;

À Deus pela dádiva da vida.

RESUMO

Os diferentes lodos gerados em estações de tratamento de água têm apresentado resultados positivos para a adsorção de fósforo em esgotos. No entanto a adsorção de fósforo compete com a adsorção de diferentes outros compostos do esgoto. Neste contexto, a pesquisa tem por objetivo avaliar a capacidade de adsorção do fósforo por diferentes hidróxidos metálicos formados a partir de sais de alumínio e ferro. A metodologia consistiu em avaliar a capacidade de adsorção do fósforo a partir de 3 lodos criados em jar-test utilizando os coagulantes: sulfato de alumínio (SA), cloreto férrico (CF) e policloreto de alumínio (PAC). Os resultados mostraram grande capacidade de adsorção do fósforo por todos os lodos, e elucidou que o mecanismo de remoção é desempenhado pelos hidróxidos metálicos no lodo. Os menores valores da concentração de fósforo na água obtidos juntamente aos respectivos valores de q foram: $C_e = 0,1 \text{ mg/L}$ e $q = 42,75 \text{ mg/g}$ (SA); $C_e = 0,86 \text{ mg/L}$ e $q = 24,41 \text{ mg/g}$ (CF) e; $C_e = 0,1 \text{ mg/L}$ e $q = 36,38 \text{ mg/g}$ (PAC). As reações de adsorção do fósforo são de ordem cinética alta, onde em torno de 90 % da reação ocorre em 2 minutos. As imagens de Microscopia Eletronica de Varredura mostram grande área superficial nos lodos testados.

Palavras chave: adsorção de fósforo, hidróxidos metálicos, lodo de ETA

ABSTRACT

Different sludges generated in Water Treatment Plants have shown positive results for phosphorus adsorption in sewage. Nonetheless, phosphorus adsorption competes with the adsorption of different other compounds from sewage. In this context, the research aims to evaluate the adsorption capacity of phosphorus by different metal hydroxides formed from aluminum and iron salts. The method comprised evaluating the adsorption capacity of phosphorus from three sludge created in jar-test using the coagulants: aluminum sulfate (AS), ferric chloride (FC), and polyaluminum chloride (PAC). Results showed high phosphorus adsorption capacity by all sludge and the metal hydroxides play the removal mechanism in the sludge. The lowest values of phosphorus concentration in water, along with the respective values of q , were $C_e = 0.1\text{mg/L}$ and $q = 42.75\text{mg/g}$ (SA); $C_e = 0.86\text{mg/L}$ and $q = 24.41\text{mg/g}$ (CF) and $C_e = 0.1\text{mg/L}$ and $q = 36.38\text{mg/g}$ (PAC). The phosphorus adsorption reactions are of high kinetic order, around 90% of the reaction occurs within two minutes. Scanning Electron Microscopy images show a large surface area in the tested sludge.

Key words: metal hydroxides, phosphorus adsorption, WTP sludge.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1 Aporte de fósforo nas águas naturais	5
3.2 Remoção do fósforo em ETEs	8
3.2.1 Remoção por processo biológico (PROSAB, 2009)	8
3.2.2 Precipitação Química (PROSAB, 2009)	13
3.2.3 Tratamento avançado para remoção de fósforo a valores muito baixos...	19
3.3 Os lodos de ETAs	23
3.3.1 Coagulantes utilizados no tratamento de água	25
3.4 Processo de adsorção	28
3.5 Adsorção de fósforo por lodos de ETAs.....	35
4. Metodologia.....	43
4.1 Materiais	43
4.1.1 Água padrão.....	43
4.1.2 Água sintética contendo fósforo	43
4.1.3 Produção de lodos.....	43
4.2 Metodologia analítica das amostras de fósforo.....	47
4.3 Ensaio de adsorção em equilíbrio	48
4.4 Ensaio cinéticos de adsorção.....	49
4.5 Análise por imagens.....	50
5. Resultados e Discussões	51
5.1 Adsorção em condições de equilíbrio	51
5.1.1 Caulinita no lodo	52

5.1.2	Remoção de fósforo da fase líquida	53
5.1.3	Determinação das isotermas	56
5.1.4	Comparação com outras pesquisas	59
5.2	Cinética de adsorção	62
5.3	Análise por MEV	67
6.	Conclusões e Recomendações	75
7.	Referências Bibliográficas	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diferentes configurações para a remoção biológica de fósforo. Fonte: PROSAB, 2009.....	10
Figura 3.2 - Aplicação de químicos no tratamento primário. Fonte: PROSAB, 2009... 14	
Figura 3.3 - Aplicação de químicos no tratamento secundário. Fonte: PROSAB, 2009.15	
Figura 3.4 - Aplicação de químicos no tratamento terciário. Fonte: PROSAB, 2009....	16
Figura 3.5 - Relação entre a razão ion metálico adicionado e fosfato presente no esgoto (Me(III)/P) e a concentração residual de P. Fonte: PROSAB, 2009.	17
Figura 3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV de carvão ativado derivada de lignina. A escala das linhas entre as marcações brancas são de 100, 30, 10 e 1 µm para as figuras de “a” à “d” respectivamente. Fonte MWH (2012).	32
Figura 3.7 - Dados de fósforo na entrada e na saída da ETE (MARGUTI, 2012)	37
Figura 3.8 - Microscopia eletrônica de varredura de lodo de ETA que utiliza sais de ferro: a) ampliação de 130 vezes; b) ampliação de 1.000 vezes.....	41
Figura 3.9 - Microscopia eletrônica de varredura de lodo de ETA que utiliza sais de alumínio: a) ampliação de 130 vezes; b) ampliação de 1.000 vezes	41
Figura 4.1 - Equipamento de Jar Test utilizado para produção de lodo	45
Figura 4.2. a) Lodos em adensamento, da esquerda para direita, Lodo SA, Lodo CF e Lodo PAC. b) Lodos adensados. c) Detalhe do lodo adensado. d) Lodo acondicionado em frasco fechado.....	46
Figura 4.3 - Amostras de lodo filtradas e enviadas para estufa para quantificar a concentração de sólidos suspensos.....	47
Figura 5.1 - Eficiência de remoção de fósforo LODO – SA.	53
Figura 5.2 - Eficiência de remoção de fósforo LODO – CF.	54
Figura 5.3 - Eficiência de remoção de fósforo LODO-PAC.	54
Figura 5.4 - Eficiência de remoção de fósforo para os diferentes coagulantes.	55
Figura 5.5 – Linearização para obtenção das Isotermas de Freundlich e Langmuir para: A) e B) LODO – SA; C) e D) LODO – CF; E) e F) LODO – PAC.....	56
Figura 5.6. Isotermas de Freundlich e Langmuir para os três hidróxidos metálicos.....	57
Figura 5.7 - Apresentação das isotermas de Freundlich junto aos dados reais obtidos..	58
Figura 5.8. Valores de q para diferentes estudos.....	60
Figura 5.9. Comparação com os resultados obtidos por Maher et al (2015).....	62

Figura 5.10 - Resultados da cinética para diferentes concentrações de hidróxido de alumínio.....	64
Figura 5.11 - Resultados da cinética para diferentes concentrações de hidróxido de ferro.	64
Figura 5.12 - Resultados da cinética para diferentes concentrações de hidróxido de alumínio - PAC.....	65
Figura 5.13 - Comparação dos dados cinéticos de cada hidróxido metálico.....	67
Figura 5.14. Imagens do MEV, magnitude 2.000 vezes, LODO - SA.....	68
Figura 5.15. Imagens do MEV, magnitude 20.000 vezes, LODO - SA.....	68
Figura 5.16. Imagens do MEV, magnitude 100.000 vezes, LODO - SA.....	69
Figura 5.17. Imagens do MEV, magnitude 10.000 vezes, LODO - CF.	69
Figura 5.18. Imagens do MEV, magnitude 2.000 vezes, LODO - CF.	70
Figura 5.19. Imagens do MEV, magnitude 100.000 vezes, LODO - CF.	70
Figura 5.20. Imagens do MEV, magnitude 2.000 vezes, LODO - PAC.	71
Figura 5.21. Imagens do MEV, magnitude 20.000 vezes, LODO - PAC.	71
Figura 5.22. Imagens do MEV, magnitude 100.000 vezes, LODO - PAC.	72
Figura 5.24. Comparação entre superfícies dos lodos formados com o carvão ativado, através das imagens de MEV, escala 1 μm . a) carvão ativado. Fonte MWH (2012). b) LODO – SA. c) LODO – CF. d) LODO – PAC.....	73
Figura 5.25. Comparação de lodos formados em diferentes estudos através de imagens de MEV. A) lodo de ETA que utiliza sais de alumínio, escala 400 μm (GIBBONS e GAGNON, 2011). b) lodo de ETA que utiliza sais de ferro, escala 400 μm (GIBBONS e GAGNON, 2011); c) LODO – SA, escala 50 μm . d) LODO – CF escala 50 μm	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Especificação do fósforo em água em função do pH. Fonte: ESTEVES (1998)	6
Tabela 3.2 – Concentração de fósforo total por classe do corpo d'água	7
Tabela 3.3 - Principais características das ETEs com remoção química de fósforo	17
Tabela 3.4 - Características das ETEs que utilizam tratamentos avançados para atingir baixos valores de concentração de fósforo	21
Tabela 3.5 – Composição físico-química do sulfato de alumínio líquido (produto da Indústria Nheel Química LTDA)	25
Tabela 3.6 – Propriedades e especificações do cloreto férrico (produto da Indústria Nheel Química LTDA)	26
Tabela 3.7 – Características e especificações do hidróxicloreto de alumínio (produto da Indústria PAN-AMERICANA S.A.)	28
Tabela 3.8 – Propriedades de diversos adsorventes disponíveis comercialmente. Fonte MWH (2012)	29
Tabela 3.9 – Propriedades de diversos adsorventes disponíveis comercialmente	31
Tabela 3.10 – Resultados obtidos nos estudos de Scalize (2003)	36
Tabela 3.11 – Remoção de fósforo por diferentes concentrações de lodo, do estudo de Sena (2011)	36
Tabela 3.12 - Resultados obtidos por Chao (2006)	38
Tabela 3.13 - Localidades das ETAs e concentração de metais no lodo	40
Tabela 4.1 – Dosagens e massas de lodo para cada coagulante	45
Tabela 4.2 - Dosagens de hidróxido para o ensaio de adsorção	48
Tabela 4.3 - Dosagens de hidróxido e tempos utilizados para o ensaio cinético	50
Tabela 5.1 - Capacidade adsortiva da caulinita	52
Tabela 5.2 – Parâmetros obtidos para as isotermas	57
Tabela 5.3. Comparação de dados de diferentes estudos	59
Tabela 5.4. Comparação entre os valores de Q_{max} de diversas pesquisas	61
Tabela 5.5 - Parâmetros das ordens das reações	66
Tabela A 2. Ensaio de adsorção em equilíbrio para sulfato de alumínio – 7 dias	81
Tabela A 3. Ensaio de adsorção em equilíbrio para cloreto férrico – 7 dias	82
Tabela A 4. Ensaio de adsorção em equilíbrio para PAC – 7 dias	83

Tabela A 5. Ensaio cinético de adsorção para sulfato de alumínio.	84
Tabela A 6. Ensaio cinético de adsorção para cloreto férrico	85
Tabela A 7. Ensaio cinético de adsorção para PAC	86

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade e consequente aumento da densidade populacional em centros urbanos trazem diversas consequências negativas para o meio aquático, como o aporte de nutrientes (principalmente fósforo) em reservatórios e lagos. Este aporte, por sua vez, propicia o crescimento massivo de algas, afetando diretamente os possíveis usos das águas, entre eles, o abastecimento público.

O fósforo é considerado o nutriente limitante para floração de algas e de grande importância por ser proveniente de fontes identificáveis que podem ser melhor controladas para prevenção dos danos ambientais.

Dentre as fontes de liberação de fósforo para o meio ambiente as menos representativas estão associadas à dissolução de rochas, carreamento de material particulado e decomposição de seres vivos enquanto as mais relevantes estão ligadas às atividades humanas estando presente nos esgotos domésticos, efluentes industriais e drenagens de áreas agrícolas.

Em 2005, no Brasil, a Resolução CONAMA 357 estabeleceu diferentes limites para a concentração do fósforo total nas águas doces naturais de acordo com a classe do corpo d'água, exigindo que os efluentes fossem tratados de forma a não exceder o limite da concentração estabelecida. Além de variar de acordo com a classe do corpo d'água, o limite de concentração para o fósforo também depende das características hidrodinâmicas do corpo d'água, classificados em ambientes lóticos, intermediários e lênticos.

Neste âmbito, as estações de tratamento de esgoto – ETEs podem ser vistas como a última barreira capaz de evitar que cargas elevadas de fósforo atinjam os cursos d'água e mananciais. Quando projetadas para tal finalidade, as ETEs contemplam unidades de tratamento terciário visando a remoção de nutrientes, dentre eles o fósforo.

As tecnologias para remoção do fósforo dos esgotos podem se basear no tratamento por via biológica ou no tratamento físico químico, sendo que o último é o processo mais empregado quando os limites para emissão são mais restritivos, da ordem de 1 mg P/L ou menos.

O tratamento físico químico em ETEs emprega coagulantes químicos a base de metais trivalentes, normalmente sulfato de alumínio e cloreto férrico, para precipitação e adsorção do fósforo, acarretando em custos operacionais expressivos com produtos químicos e disposição de lodo adicional. No entanto, nem 10 % das ETEs existentes no Brasil contem tratamento a nível terciário (IBGE, 2002).

Por outro lado, as estações de tratamento de água – ETAs que utilizam processos convencionais aplicam produtos químicos, dentre eles os coagulantes para a remoção de material particulado e coloidal. Este processo gera volumes consideráveis de lodos, sendo que a grande maioria das ETAs brasileiras não contemplam unidades de tratamento e desidratação dos lodos, fazendo com que os mesmos sejam descartados nos corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento gerando problemas ambientais à jusante. Isto ocorre devido a muitas ETAs serem antigas e pela legislação que disciplina o assunto ser mais recente.

Em busca de alternativas adequadas para a disposição do lodo das ETAs, algumas companhias de saneamento começaram a descartá-los em ETEs. Estudos científicos avaliaram os impactos decorrentes do lançamento dos lodos de ETAs para tratamento em ETEs concluindo que tratam-se de uma alternativa muito interessante pois evita o lançamento de resíduos em corpos d'água, utiliza capacidades operacionais de equipamentos e recursos humanos muitas vezes ociosas nas ETAs, passando-se a gerenciar o lodo dos dois sistemas em uma única planta. Além disso, puderam observar uma elevação substancial na eficiência de remoção de fósforo do esgoto relacionado a aplicação do lodo. Isto se deve ao fato do lodo de ETA conter grande concentração de coagulante precipitado na forma de hidróxido de metal insolúvel e adsorver o fósforo da fase solúvel. Posteriormente quando o lodo do esgoto é retirado do sistema o fósforo adsorvido é removido junto (ANGELIM, 2015; MARGUTI, 2012; PEREIRA, 2011; SENA, 2011; WAELENS e FERREIRA FILHO, 2009; SUNDEFELD JR, 2007)

Estudos recentes tem investigado especificamente a remoção do fósforo pelo lodo de ETAs.

Isto tem demonstrado que a aplicação de lodos de ETAs em ETEs é uma alternativa de duplo ganho, proporcionando a disposição adequada de um resíduo juntamente a

remoção intencional de fósforo. Assim entende-se a necessidade do melhor estudo e compreensão de seus mecanismos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é avaliar em escala de laboratório, através de estudos de adsorção, o comportamento da remoção do fósforo de uma água sintética decorrente da aplicação de diferentes lodos do tratamento de água formado a partir de diferentes coagulantes. Desta forma, pretende-se compreender os mecanismos preponderantes sobre a remoção do fósforo estudando:

- Aplicação de lodos do tratamento de água formados a partir de três coagulantes diferentes; o sulfato de alumínio ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$), o cloreto férrico (FeCl_3) e o Policloreto de Alumínio (PAC);
- O equilíbrio de adsorção para aplicações de diferentes concentrações de hidróxidos metálicos;
- A cinética de adsorção de fósforo para cada tipo de lodo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aporte de fósforo nas águas naturais

O fósforo é um elemento químico de número atômico 15 e massa molar de 30,97 e ocorre nas águas em diferentes formas, das quais predominam-se os fosfatos. A poluição ambiental é caracterizada por qualquer matéria ou forma de energia, em concentração que possa causar o meio ambiente impróprio ou nocivo à saúde pública, inconveniente ao bem-estar público ou danoso à flora e fauna.

Através do aporte de nutrientes nas águas (fósforo e nitrogênio), os organismos aquáticos são capazes de desencadear o fenômeno da eutrofização, que é o crescimento excessivo de plantas aquáticas e a proliferação de organismos algais. O nutriente considerado de maior importância para o processo de eutrofização é o fósforo, pois é o elemento considerado limitante às florações de algas, uma vez que o fósforo é liberado ao meio ambiente por fontes identificáveis, naturais ou artificiais (lançamento de esgoto bruto, lançamento de efluentes industriais, lançamento de esgotos tratado apenas a nível secundário, carreamento superficial de áreas agrícolas), pode ser melhor controlado, enquanto que o nitrogênio, como pode ser obtido pelas algas a partir do ar atmosférico é de difícil controle. (ALÉM SOBRINHO, 1991, HAANDEL e MARAIS, 1999, apud CHAO, 2006).

A principal fonte de fósforo nas águas naturais é a descarga de esgotos sanitários. A maior fonte de fósforo em esgotos sanitários provém das excretas (ricos em proteínas) e detergentes superfosfatados em larga escala doméstica. Algumas indústrias também contribuem com a presença excessiva de fósforo em seus efluentes, sendo estas as indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas, devido a aplicação de fertilizantes no solo, também podem provocar presença excessiva de fósforo em águas naturais.

O fósforo total no esgoto doméstico apresenta-se como fosfatos, nas seguintes formas (IAWQ, 1995 apud PROSAB 2009):

- inorgânica (polifosfatos e ortofosfatos) – origem principal nos detergentes e outros produtos químicos domésticos;
- orgânica (ligada a compostos orgânicos) – origem fisiológica.

O fósforo presente nos detergentes e na água residuária bruta ocorre na forma de polifosfatos solúveis ou, após hidrólise, na forma de ortofosfatos. O fósforo originário dos detergentes pode representar até 50% da concentração de fósforo total no esgoto doméstico. Os polifosfatos são moléculas mais complexas com dois ou mais átomos de fósforo. Os polifosfatos se transformam em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise, que apesar de lento, inicia-se, e parcialmente ocorre, no próprio sistema de coleta de esgoto. Os ortofosfatos são diretamente disponíveis para o metabolismo sem necessidade de conversões a formas mais simples. A forma na qual os ortofosfatos se apresentam na água depende do pH, e incluem PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 . Em esgoto doméstico típico, a forma predominante é o HPO_4^{2-} .

O fósforo solúvel chega à água na forma de íons inorgânicos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- ,) e assume diferentes formas, em função do pH, como mostrado na Tabela 3.1, a seguir.

Tabela 3.1 – Especificação do fósforo em água em função do pH. Fonte: ESTEVES (1998)

pH	% H_3PO_4	% H_2PO_4^-	% HPO_4^{2-}	% PO_4^{3-}
4,0	0,9	99,0	0,2	7×10^{-10}
5,0	0,1	98,0	2,0	7×10^{-8}
6,0	8×10^{-3}	82,0	18,0	6×10^{-6}
7,0	3×10^{-4}	33,0	67,0	2×10^{-4}
8,0	4×10^{-6}	3,0	97,0	2×10^{-3}
9,0	5×10^{-8}	0,5	99,5	4×10^{-2}

Outra possível classificação do fósforo presente no esgoto é quanto à sua forma como sólidos (IAWQ, 1995 apud PROSAB 2009):

- fósforo solúvel (predominantemente inorgânico) – principalmente polifosfatos e ortofosfatos (fósforo inorgânico), acrescidos de uma pequena fração correspondente ao fósforo ligado à matéria orgânica solúvel do esgoto;
- fósforo particulado (todo na forma orgânica) – ligado à matéria orgânica particulada do esgoto.

Dentre todas as formas do fósforo, a parcela solúvel tem um maior interesse para a limnologia por estar imediatamente disponível para assimilação para as algas.

Em trabalho realizado por (QUEVEDO, 2018) sobre as frações de fósforo nos esgotos, com base em resultados de análises laboratoriais, apresentou dados relativos à concentração e contribuição per capita de fósforo, e discutiu a participação dos detergentes em pó. Durante a pesquisa foram realizadas duas campanhas de coletas no esgoto afluyente de 3 estações de tratamento de esgoto (ETEs) localizadas em diferentes regiões do estado de São Paulo, durante 24 horas, ao longo de 7 dias consecutivos. Também, foram levantadas informações a respeito da concentração de fósforo no esgoto afluyente dessas ETEs ao longo dos últimos anos, obtidos a partir da rotina de monitoramento executada pelas estações, bem como, foram avaliados dados a respeito da presença de fósforo nos detergentes atualmente comercializados no mercado brasileiro. Os resultados obtidos demonstram que a concentração média de fósforo total (P-total) nas ETEs estudadas situam-se na faixa de 5,3 a 7,6 mg.P/L, apresentando uma tendência de redução ao longo dos anos, em especial a partir de 2011. A concentração do fósforo orgânico tende a se manter superior à do fósforo inorgânico, com cerca de 64% do fósforo total, em média. Tais resultados divergem dos dados disponíveis na literatura clássica a respeito do assunto. Verificou-se que um dos fatores que pode ter contribuído para esse cenário é a introdução no mercado brasileiro dos detergentes em pó com reduzido teor de fósforo.

Em 2005, no Brasil, a Resolução CONAMA 357 estabeleceu diferentes limites para a concentração do fósforo total nas águas doces naturais de acordo com a classe do corpo d'água, exigindo que os efluentes fossem tratados de forma a não exceder o limite da concentração estabelecida. Além de variar de acordo com a classe do corpo d'água, o limite de concentração para o fósforo também depende das características hidrodinâmicas do corpo d'água, classificados em ambientes lóticos, intermediários e lênticos de acordo com a tabela 3.2, apresentada a seguir.

Tabela 3.2 – Concentração de fósforo total por classe do corpo d'água

Ambiente	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Lótico	0,020 mg/L	0,030 mg/L	0,050 mg/L	N.A.
Intermediário	0,025 mg/L	0,050 mg/L	0,075 mg/L	N.A.
Lêntico	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,15 mg/L	N.A.

N.A. = Não se aplica

3.2 Remoção do fósforo em ETEs

O fósforo pode ser removido do esgoto em ETEs por processo biológico ou pelo processo de precipitação química com um metal cátion. Dependendo da concentração final desejada, a planta pode utilizar ambas as tecnologias. A combinação dos dois processos pode trazer benefícios particulares quando a concentração desejada para o efluente é muito baixa e a concentração afluyente é elevada. No caso, a remoção biológica é utilizada para remover a grande parte da massa de fósforo, enquanto a precipitação química é utilizada como um polimento na sequência para atingir o valor final da concentração (USEPA, 2008).

Segundo Von Sperling (2014) os processos biológicos de remoção de fósforo podem atingir valores da ordem de 1 mg/L. Para valores menores há a necessidade de implantação de unidades químico-físicas.

3.2.1 Remoção por processo biológico (PROSAB, 2009)

O mecanismo utilizado para remoção biológica de fósforo é a sua incorporação no lodo para ser descarregada junto com o lodo de excesso. No sistema convencional de lodo ativado, em torno de 2,5 % do peso de lodo de excesso se compõe de fósforo, valor muito baixo para propiciar uma alta eficiência no tratamento de esgoto. No processo de lodos ativados com remoção de fósforo, chega-se a atingir uma composição do lodo com 38 % de fósforo em massa.

Estudos realizados nas últimas décadas visando elucidar os mecanismos que regem o fenômeno do alto acúmulo de fósforo nos microrganismos gerou um modelo consistente com boa aplicação, embora ainda existam aspectos a serem resolvidos. O processo consiste, em primeiro lugar na presença de um reator anaeróbio com ácidos graxos voláteis – AGV a montante dos outros reatores causa o desenvolvimento de uma população bacteriana que normalmente não se desenvolve no sistema de lodo ativado: os organismos poli-P. Em segundo lugar, em um ambiente anaeróbio (sem oxigênio, nem nitrato) os organismos aeróbios não podem utilizar o material orgânico, mas os organismos poli-P têm a alternativa de armazenar nas suas células, os ácidos graxos voláteis (acetato) do material orgânico no afluyente como polihidroxibutirato — PHB. Para efetuar este processo, os organismos usam energia de polifosfato armazenado anteriormente. O polifosfato (que estava armazenado na célula) então se transforma em

fosfato e passa para a fase líquida. Nas condições anóxicas e aeróbias, que o lodo encontra nos reatores subsequentes, o PHB é metabolizado pelos organismos poli-P para finalidades catabólicas e anabólicas usando nitrato ou oxigênio como oxidantes. Parte da energia obtida no catabolismo é utilizada para a regeneração do polifosfato perdido no reator anaeróbio. Neste processo é que se observa a absorção de fosfato da fase líquida para dentro dos organismos. Outra parte da energia é usada para o crescimento dos organismos poli-P. No ambiente com oxidante (aeróbio ou anóxico) o PHB é metabolizado, havendo crescimento dos organismos e recuperação do fosfato perdido na zona anaeróbia. Em terceiro lugar, devido à possibilidade de “sequestrar” material orgânico em um ambiente anaeróbio e retê-lo dentro da célula, os organismos poli-P têm uma vantagem em comparação com as bactérias “normais” de lodo ativado (que não têm atividade metabólica em um ambiente anaeróbio). Desse modo, tende-se a estabelecer um lodo rico em organismos poli-P e com uma fração de massa de fósforo muito maior que os 0,025 mgP.mg⁻¹ SVS que é a fração típica para lodo ativado sem zona anaeróbia. Em quarto e último lugar, como o crescimento dos organismos poli-P depende diretamente da presença de acetato no reator anaeróbio, é de vital importância que se evite a entrada de nitrato neste reator, uma vez que no processo de desnitrificação o acetato seria oxidado pelos organismos “normais” usando o nitrato. Neste sentido, o reator anaeróbio funciona como um seletor, criando a possibilidade de desenvolvimento dos organismos acumuladores de fósforo.

Na figura 3.1 são apresentadas diferentes configurações de sistemas para remoção biológica de fósforo.

Figura 3.1 - Diferentes configurações para a remoção biológica de fósforo. Fonte: PROSAB, 2009.

Ainda no mesmo trabalho pode-se entender que o projeto e operação de um sistema biológico de remoção de fósforo dependem da qualidade do esgoto afluyente (fração rapidamente biodegradável, relação entre DQO/NTK); da idade do lodo em cada unidade; da relação entre volumes entre as unidades de tratamento e das taxas de recirculação. A dependência dessas variáveis faz com que este sistema não seja tão simples de operar dentro de níveis satisfatórios de remoção de P, ainda levando em consideração que os sistemas de remoção biológica de fósforo, naturalmente contemplam unidades de remoção de nitrogênio, e os dois processos competem entre si, um atrapalhando o desempenho do outro.

Problemas Operacionais

Os sistemas de lodo ativado com remoção de nutrientes estão entre os mais sofisticados disponíveis na tecnologia de tratamento de águas residuárias. Na prática, há vários fatores que podem prejudicar a eficiência e a confiabilidade do sistema de tratamento.

O primeiro fator se refere à estabilidade operacional: precisa-se ter em mente que o lodo poli-P no sistema de tratamento, na verdade, é um enorme reservatório de fósforo e, em condições adversas, este fósforo pode ser liberado para a fase líquida. Tal situação pode surgir, por exemplo, quando há interrupção de aeração na zona aeróbia. Neste caso, só há liberação de fosfato na zona permanentemente anaeróbia, mas, na zona normalmente aeróbia (com aeração interrompida), não há absorção porque este fenômeno está associado à utilização de polihidroxibutirato - PHB — que ocorre somente em ambiente aeróbio ou anóxico. Como na zona anaeróbia a concentração de fósforo será igual a um fator 0,5 da concentração de AGV sequestrado (que pode, na prática, ser em torno de 100 mg/L em esgoto doméstico), chega-se à conclusão de que uma interrupção da aeração durante algumas horas pode resultar em um efluente com dezenas de mg/L de P. Um problema semelhante pode surgir quando há introdução de cargas tóxicas (que reduzem a taxa de consumo de oxigênio (TCO) e portanto a taxa de absorção de fósforo). Por esta razão, nas situações em que se deseja baixos teores de P no efluente, é bastante comum a adoção de etapas de polimento para a remoção de sólidos em suspensão do efluente do lodo ativado (como filtração ou flotação).

Neste contexto, é importante observar que uma capacidade insuficiente de aeração também prejudica a eficiência da remoção de fósforo. Se a utilização de PHB na zona aeróbia for incompleta por falta de oxidante no processo catabólico, a energia gerada será insuficiente para os organismos poli-P regenerarem completamente o polifosfato que usaram na zona anaeróbia — e, portanto, haverá descarga de fósforo no efluente.

Devido ao fato de a remoção biológica de fósforo basear-se na incorporação, em excesso, de fósforo na biomassa bacteriana, a perda de sólidos em suspensão no efluente implica na elevação do teor de fósforo neste efluente. O teor de fósforo no SSTA de processos de remoção biológica de P situa-se na faixa de 2,5 (lodo normal) a 7,5 % (rico em poli P). Desta forma, caso se tenha um efluente com SS igual a 20 mg/L e uma proporção de P igual a 4%, isto implica em que a concentração de P lançada com os SS

efluentes é de $20 \times 0,04 = 0,8$ mgP/L. Este valor é elevado ao se considerar que a concentração de P total, frequentemente desejada para o efluente final em sistemas com remoção biológica de nutrientes, situa-se em torno de 1,0 mg/L. Nestas condições, a concentração de P solúvel no efluente deve ser, no máximo, igual a 0,2 mg/L ($= 1,0 - 0,8$) — o que é um valor bastante reduzido. Portanto, a retenção de sólidos em suspensão antes do efluente final é uma condição necessária para ter um sistema de remoção eficiente de fósforo.

O problema mais frequente que se encontra é que a capacidade de remoção de fósforo do sistema é insuficiente para produzir um efluente com um baixo teor de P. É conhecida a importância de proteger a zona anaeróbia contra a introdução de nitrato. Em alguns casos, o problema pode ser devido à introdução de oxigênio durante o pré-tratamento (flotação com ar dissolvido para remoção de graxas, caixa de areia aerada). Este oxigênio naturalmente vai ser usado para oxidar parte dos ácidos graxos voláteis - AGV na zona anaeróbia subsequente, reduzindo o teor de organismo poli-P e, conseqüentemente, a capacidade de remoção de P. Entretanto, quando a remoção de fósforo é insuficiente, a causa mais comum é a existência de uma desproporção entre a concentração de P no afluente e a concentração de AGV disponível ou gerada na zona anaeróbia. Nestes casos, é necessário encontrar meios para aumentar a concentração de material rapidamente biodegradável no afluente. Basicamente existem três alternativas: adicionar material orgânico externo (por exemplo ácido acético ou metanol); submeter o afluente a um pré-tratamento na forma de fermentação ácida, gerando-se AGV a partir do material orgânico do afluente; ou submeter o lodo de excesso à fermentação ácida (sem metanogênese subsequente) e recircular os AGV gerados para o reator anaeróbio. Todas as três alternativas são tecnicamente viáveis, mas todas resultam em operações e custos extras.

Um aspecto importante na operação de sistemas com remoção de P é o tratamento de lodo. Na digestão anaeróbia de lodo há destruição de grande parte dos organismos poli-P (que formam o substrato das populações anaeróbias no digestor) e, como consequência, a massa de fósforo na fase líquida, após a digestão, é elevada (até 200 mgP/L) — podendo representar mais do que a metade da massa de P no afluente. Por esta razão, a recirculação direta da água de lodo estabilizado para o sistema de tratamento é impraticável: precisa-se remover o fosfato antes. A alternativa é a

estabilização aeróbia de lodo, onde o lodo poli-P, por seu decaimento lento, libera menos fósforo para a fase líquida. Esta alternativa é aplicada pela CAESB em suas plantas de remoção biológica de fósforo, em Brasília. Normalmente, usam-se métodos físico-químicos para eliminar o fosfato da água de lodo. Uma opção interessante é a precipitação como um mineral pouco solúvel, denominado estruvita (MgNH_4PO_4). Este mineral se forma com pH elevado (> 9). Ao se adicionar cal (CaOMgO) à água de lodo, então, tem-se os três componentes (Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}) e o pH elevado necessário. Uma opção interessante é utilizar o cristalizador: um reator de fluxo ascendente com um leito de grãos de MgNH_4PO_4 (pelo qual escoam a água de lodo com cal em sentido ascensional). Assim, o material precipita sobre os grãos e pode ser comercializado como fertilizante.

3.2.2 Precipitação Química (PROSAB, 2009)

O projeto de remoção química de fósforo é baseado na teoria da precipitação em equilíbrio. O precipitado químico do orto-fósforo é obtido com a utilização de um cátion metálico trivalente, normalmente íon férrico (Fe^{3+}) ou alumínio (Al^{3+}). O íon férrico é normalmente fornecido na forma de cloreto férrico (FeCl_3). O alumínio é fornecido como sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Também podem ser utilizados íons ferrosos (Fe^{2+}). A reação de precipitação depende das várias espécies de fosfato (por exemplo, $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$, HPO_4^{2-}) serem convertidos em PO_4^{3-} e do consumo de alcalinidade (ou OH^- , íon hidróxido). Isso significa que deve haver alcalinidade suficiente para que a reação de precipitação química seja concluída (USEPA, 2008).

1. Conversão de espécies de fosfato em fosfato:

2. Remoção química do fósforo pelo alumínio

3. Remoção química do fósforo pelo cloreto férrico

4. Conversão do íon ferroso em férrico

Geralmente, a razão molar de metal para a concentração de fósforo afluyente (Al para P ou Fe para P) aumenta quando o objetivo para a concentração de fósforo no efluente diminui. A curva é plana para valores de concentração de fósforo altos, mas começa a se tornar íngreme para valores de concentração de fósforo menores que 0,5 mgP/l.

Sais de ferro ou alumínio são os mais utilizados atualmente para a precipitação do fosfato. Sais de alumínio são mais baratos, menos corrosivos, mais seguros e produzem menos lodo quando comparados aos sais de ferro, porém o lodo formado é de difícil adensamento e desidratação (GUALBERTO, 2009).

A Cal era muito utilizada para remoção de fósforo, mas hoje representa uma parte muito pequena das aplicações. Devido a reação com a alcalinidade, necessita de grandes volumes de aplicação e produz um volume muito grande de lodo.

Os produtos químicos para remoção de fósforo podem ser aplicados nos decantadores primários, tratamentos secundários (no tanque de aeração ou a montante do decantador secundário), ou no tratamento terciário.

Pontos de aplicação

Assim como ilustra a Figura 3.2, a remoção físico-química de P pode ocorrer na etapa de tratamento primário, por meio de unidades de sedimentação ou de flotação por ar dissolvido, cujos arranjos caracterizam o que é denominado tratamento primário avançado ou assistido (PROSAB, 2009).

Figura 3.2 - Aplicação de químicos no tratamento primário. Fonte: PROSAB, 2009.

Dentre todas as modalidades indicadas para a remoção físico-química de P, o tratamento primário avançado é aquele que necessita do emprego de maiores quantidades de sais metálicos, assim como, adicionalmente, requer também o uso de floculante. Cuidado deve ser tomado para não remover muito fósforo em decantadores primários e prejudicar o sistema biológico a jusante (USEPA, 2008).

Quando a remoção físico-química é efetuada nas próprias unidades do tratamento secundário, como no caso do processo de lodos ativados, a aplicação do coagulante/floculante pode ocorrer prévia ou posteriormente ao tanque de aerção, ou até mesmo concomitantemente, como ilustra a Figura 3.3. No caso de outros processos biológicos, a etapa de coagulação/floculação somente ocorre previamente ao decantador secundário.

Figura 3.3 - Aplicação de químicos no tratamento secundário. Fonte: PROSAB, 2009.

Ressalta-se que, quando a aplicação de produto(s) químico(s) ocorre no tratamento secundário, não é requerida uma unidade de tratamento específica ou adicional, uma vez que a precipitação química do P ocorre na própria unidade de decantação secundária, sendo o precipitado de fosfato removido junto com o lodo em excesso do sistema biológico. Nesta modalidade, é somente necessário o aparato para armazenamento e dosagem de produto químico.

Neste caso, como o processo biológico já implica em parcial remoção de fósforo por incorporação à biomassa, dependendo da quantidade de sais aplicada, a precipitação química pode se caracterizar como mecanismo principal ou complementar de remoção.

De qualquer forma, o processo biológico propicia a conversão de formas mais complexas de P em formas de ortofosfatos de mais fácil precipitação. Nesta modalidade pode não ser requerido o emprego de floculante. Da mesma forma que, no tratamento primário avançado, atenção deve ser dada a eventual elevação do pH, decorrente da

aplicação de sais metálicos e, principalmente, da cal. Cuidados devem também ser tomados em relação aos eventuais efeitos da elevação da concentração de sólidos inorgânicos presente na massa líquida em suspensão sobre a estabilidade do processo de lodos ativados.

Por outro lado, como ilustra a Figura 3.4, quando a aplicação do(s) produto(s) químico(s) ocorre posteriormente ao decantador secundário e precedendo uma unidade de polimento final, caracteriza-se então o tratamento terciário. Observa-se que neste caso, a separação do precipitado de P pode ser efetuada por meio de unidades de sedimentação, flotação por ar dissolvido ou filtração. Nesta modalidade pode também ser enquadrada a configuração do tratamento físico-químico como unidade de pós-tratamento de reatores UASB ou de lagoas de estabilização.

Figura 3.4 - Aplicação de químicos no tratamento terciário. Fonte: PROSAB, 2009.

Por outro lado, é ainda possível que a aplicação do(s) produto(s) químico(s) ocorra em dois ou mais pontos da fase líquida do processo.

Como ilustra o gráfico da Figura 3.5, a aplicação concomitante de sais no tratamento secundário, antes do reator biológico e antes da decantação secundária, apresenta melhores resultados de remoção de P, quando comparada, para as mesmas dosagens aplicadas, com o tratamento primário e a precipitação terciária (DE JONG et al,1993, apud PROSAB 2009).

A Tabela 3.3 consolida informações sobre o emprego da tecnologia de remoção físico-química em ETEs existentes no Brasil, com destaque para as instalações da Caesb.

Figura 3.5 - Relação entre a razão ion metálico adicionado e fosfato presente no esgoto (Me(III)/P) e a concentração residual de P. Fonte: PROSAB, 2009.

Tabela 3.3 - Principais características das ETEs com remoção química de fósforo

ETE	Operadora	Local	Unidade de aplicação
Pavuna-Meriti	Cedae	Rio de Janeiro	decantador primário
Sarapuí	Cedae	Duque de Caxias	decantador primário
Icaraí	Águas de Niterói	Niterói	decantador primário
Camboinhas	Águas de Niterói	Niterói	tanque de aeração
Itaipu	Águas de Niterói	Niterói	tanque de aeração
Cabo Frio	Prolagos	Cabo Frio	decantador primário
Búzios	Prolagos	Búzios	decantador primário
Goiânia	Saneago	Goiânia	decantador primário
Cambuí	Sanepar	Campo Largo	flotação terciária
Ronda	Sanepar	Ponta Grossa	flotação terciária
Brasília Sul	Caesb	Distrito Federal	flotação terciária
Brasília Norte	Caesb	Distrito Federal	flotação terciária
Sobradinho	Caesb	Distrito Federal	decantador primário
Samambaia	Caesb	Distrito Federal	flotação terciária
Alagado	Caesb	Distrito Federal	flotação terciária
Recanto das Emas	Caesb	Distrito Federal	flotação terciária
Riacho Fundo	Caesb	Distrito Federal	tanque de aeração
Gama	Caesb	Distrito Federal	tanque de aeração

Mistura

Diferentemente do que se observa em processos convencionais de tratamento de águas de abastecimento, nenhuma das configurações anteriormente apresentadas contemplam o emprego de uma unidade convencional de floculação.

A mistura rápida é requisitada quando o produto químico é adicionado no esgoto para permitir a reação entre as moléculas. Além do que, a densidade e viscosidade do sal metálico são maiores que o do esgoto, o que permite que o químico sedimente no fundo. Se uma mistura rápida não existir, um misturador estático de linha será necessário.

Após uma mistura rápida é necessário uma mistura sutil para permitir a formação de flocos grandes. Usualmente, o movimento do esgoto através da planta de tratamento é suficiente para a formação do floco. De qualquer maneira, áreas turbulentas da planta podem quebrar o floco, diminuindo a remoção de fósforo pelos clarificadores ou filtros.

pH

A solubilidade do fósforo varia entre a dos íons de ferro e de alumínio. Teoricamente, a menor concentração de fósforo no efluente atingível com sais de ferro é de 0,07 mg/L a um pH de aproximadamente de 6.9 a 7.0. Estudos de laboratório indicaram com uniformidade que altas remoções devem ocorrer com valores de pH entre 5.5 e 7.0 (SMITH 2007, apud USEPA 2008). Teoricamente sais de alumínio são capazes de atingir valores de concentrações de fósforo efluente abaixo de 0,01 mg/L em um range de pH de 6.6 a 7.2 (KANG et al. 2001, WEF and ASCE 1998, apud USEPA 2008). Os valores reais da concentração de fósforo efluente a ser atingido e o range de pH ótimo dependem das condições locais, pois outras reações químicas ocorrem no esgoto. Pesquisas indicaram que altas remoções de fósforo ocorrem em valores de pH entre 5.5 e 7.0. Contudo, o pH do esgoto não tem um efeito significativo na remoção de fósforo (SMITH 2007, apud USEPA 2008). Alumínio e cloreto férrico são ácidos e portanto capazes de abaixar o pH do efluente. Se a alcalinidade do esgoto não for suficiente para o efeito tampão, será necessário ajuste do pH.

Remoção de sólidos suspensos

A captura dos flocos formados durante a precipitação química tem um importante papel na remoção de fósforo. O lodo de ETEs que usam remoção de fósforo biológico

tem 4.5 por cento de fósforo em massa em base seca comparado a 1.5 por cento de fósforo em plantas que utilizam químicos (USEPA 1987, apud UESPA 2008). Com o fósforo contido nos sólidos suspensos do efluente, requer-se uma remoção adicional de sólidos suspensos totais (SST) no efluente, indo de encontro a obtenção de limites de fósforo baixo. Processos terciários como clarificadores e filtros são mais eficientes para a captura de sólidos. Alimentando sais de metais em conjunto com processos de tratamentos terciários melhoram a remoção de fósforo.

Manuseio do lodo

A remoção de fósforo quimicamente gera uma produção de lodo adicional. O fósforo contido no lodo pode ser liberado na água se o mesmo for submetido ou estocado em ambientes anaeróbios. Linhas de retorno como sobrenadantes ou águas de desaguamento de lodos, podem conter elevados níveis de fósforo. Manter condições aeróbias no lodo são recomendadas. Se isto não for possível, deve ser considerado o tratamento das linhas de retorno do lodo. Pesquisas sobre precipitação química de fósforo sugerem possíveis fatores cinéticos e termodinâmicos para alcançar valores de concentrações de fósforo efluente extremamente baixos (menores que 0.01 mg/L). Esses fatores incluem pH, o metal (alumínio ou ferro) usado para precipitação, a presença de metais adicionais, materiais que podem complexar o fósforo como DQO e SST, alcalinidade, grau de mistura e tempo de processo.

Adsorção

Recentes pesquisas mostram que adicionados à precipitação química, a adsorção é o fenômeno predominante. Os fatores que promovem a adsorção, como as características do material adsorvente, variações estequiométricas, alcalinidade, mistura do ponto de dosagem, difusão e tempo médio das cinéticas, são os processos que devem ser considerados nos sistemas para alcançar uma baixa concentração de fósforo total (PT) (SMITH et al. 2007, apud USEPA, 2008).

3.2.3 Tratamento avançado para remoção de fósforo a valores muito baixos

A experiência vivenciada pela *Environment Protection Agency* – EPA nos Estados Unidos demonstra estratégias técnicas e econômicas de proteção ambiental dos corpos d'água contra o excesso de fósforo. As agências ambientais junto com a EPA passaram

a exigir a diminuição das descargas de fósforo no Noroeste do país. Em resposta a essas discussões, a EPA - Região 10 iniciou um projeto para avaliar estações de tratamento de esgotos municipais, que demonstraram remoção exemplar de fósforo através de seus processos de tratamento. O objetivo principal deste projeto era obter e compartilhar informações sobre a tecnologia, desempenho e custos da aplicação de tratamento avançado de águas residuais para remoção de fósforo.

As ETEs incluídas neste projeto foram selecionadas porque os resultados do monitoramento demonstraram que seu tratamento é muito eficaz na remoção de fósforo. O desempenho relatado em cada uma dessas instalações foi bem documentado pelo monitoramento realizado por períodos de vários anos. A EPA tentou incluir uma variedade de tecnologias e instalações de tratamento de diferentes tamanhos nessa avaliação. As informações sobre a tecnologia de tratamento utilizada, desempenho e tarifas de tratamento de esgoto por residência para as ETEs avaliadas estão resumidas na Tabela 3.4 a seguir (USEPA, 2007). Os relatos mostram combinações de processos biológicos e físico-químicos com diversos arranjos com custos operacionais variados.

Tabela 3.4 - Características das ETEs que utilizam tratamentos avançados para atingir baixos valores de concentração de fósforo

Nome da Planta e Localidade	Vazão (l/s)	Tecnologia de tratamento de fósforo	Limite permitido de fósforo NPDES* (mg/l)	Média Concentração de fósforo efluente (mg/l)	Range mensal Concentração de fósforo efluente (mg/l)	Taxa residencial de esgoto mensal
Sand Creek WWRP Aurora, CO	220	RBN filtração	N/A	0,1 a 0,2	N/A	\$ 2,38 + \$ 1,20/m ³
Breckenridge S.D., Iowa Hill WWRP, CO	65	RBN, adição química, decantação e filtração terciário	0,5 mg/l máxima diária e 100 Kg/ano	0,055	0,017 a 0,13	\$ 19
Breckenridge S.D., Farmers Korner WWTP, CO	130	RBN, adição química, decantação e filtração terciário	0,5 mg/l máxima diária e 100 Kg/ano	0,007	0,002 a 0,036	\$ 19
Summit CountySnake River WWTP, CO	115	RBN, adição química, decantação e filtração terciário	0,5 mg/l máxima diária e 153 Kg/ano	0,015	< 0,01 a 0,04	\$ 36
Pinery WWRF Parker, CO	90	RBN, adição química, dupla filtração	0,05 mg/l máxima diária e 136 Kg/ano	0,029	0,021 a 0,074	\$ 18
Clean Water Services, Rock Creek WWTP, OR	1715	Adição química, filtração	0,1 mg/l (limite de média mensal)	0,07	0,04 a 0,09	\$ 16,07 + \$ 0,39/ m ³
Clean Water Services, Durham WWTP, OR	1055	RBN, adição química, filtração	0,11 mg/l (limite de média mensal)	0,07	0,05 a 0,1	\$ 16,07 + \$ 0,39/ m ³
Stamford WWTP Stamford, NY	20	Adição química, dupla filtração	0,2 mg/l	< 0,011	< 0,005 a < 0,06	\$ 10
Walton WWTP Walton, NY	70	Adição química, dupla filtração	0,2 mg/l	< 0,01	< 0,005 a < 0,06	\$ 10
Milford WWTP Milford, MA	210	Múltiplos pontos adição química, filtração	0,2 mg/l	0,07	0,04 a 0,16	\$ 27,5

Nome da Planta e Localidade	Vazão (l/s)	Tecnologia de tratamento de fósforo	Limite permitido de fósforo NPDES* (mg/l)	Média Concentração de fósforo efluente (mg/l)	Range mensal Concentração de fósforo efluente (mg/l)	Taxa residencial de esgoto mensal
Alexandria Sanitation Authority AWWTP, Alexandria, VA	2376	RBN, múltiplos pontos adição química, decantação e filtração terciária	0,18 mg/l	0,065	0,04 a 0,1	\$ 4,17 + \$ 1,2 /m ³
Upper Occoquan Sewerage Authority WWTP, VA	1848	Adição química com cal, decantação e filtração terciária	0,1 mg/l	<0,088	0,023 a 0,282	\$ 0,8 a \$ 1,10/m ³
Fairfax County, Noman Cole WWTP, VA	2948	RBN, adição química, decantação e filtração terciária	0,18 mg/l	< 0,061	< 0,02 a < 0,13	\$ 0,86/m ³
BluePro Treatment Pilot results at Hayden WWTP, ID	N/A	Sulfato ferroso, dupla filtração	N/A	0,013	N/A	N/A
CoMag Treatment Pilot results at Concord WWTP, MA	N/A	Adição química, decantação terciária e separação magnética	N/A	0,04	N/A	N/A

*NPDES: *National Pollutant Discharge Elimination System*. Trata-se de uma política nos Estados Unidos da América para controle de poluição executado pela *Environment Protection Agency – EPA*.

RBN: Remoção Biológica de Nutrientes

3.3 Os lodos de ETAs

O processo convencional de tratamento de água tem sido adotado pelo setor de saneamento com a principal finalidade de retirar impurezas presentes na água originárias da formação geológica do manancial e de atividades poluidoras ativas inseridas na área de influência. Neste sistema, obtém-se água potável como produto final, e o subproduto formado por sólidos e precipitados químicos, constituindo uma massa de partículas orgânicas e inorgânicas, densa e viscosa, denomina-se lodo. As características quali-quantitativas do lodo gerado podem variar conforme o gerenciamento do processo de tratamento, métodos de operação do sistema, periodicidade de limpeza dos decantadores e filtros e da dosagem de produtos químicos que é função da variação temporal das características físico-químicas da água de captação, a qual está associada à formação geológica onde o manancial está inserido, ao uso e a ocupação do solo da área da bacia hidrográfica e ao ciclo hidrológico característico regional. Os lodos de ETA, contêm concentrações elevadas de elementos químicos (Al, Fe, Si, Ti, Mg, entre outros) que, quando dispostos de forma inadequada, podem gerar impactos de ordem ambiental e social (RICHTER, 2001).

As principais reações de precipitação para coagulantes a base de sais de alumínio e ferro são mostradas nas Equações 3.1 e 3.2, respectivamente (MWH, 2012):

O cálculo da produção de lodo de uma ETA pode ser calculado baseado no tipo e dosagem de coagulante utilizado, na quantidade de sólidos em suspensão contidos na água bruta e na dosagem de outras formas químicas que podem ser adicionadas na água durante o tratamento, por exemplo, o carvão ativado granulado ou auxiliares de coagulação. Para o sulfato de alumínio com 14 hidratações, tem-se a Equação 3.3 (MWH, 2012):

$$M = [\text{D}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}} (0,26) + \text{TSS} + \text{X}] (10^{-3} \text{ Kg/g}) \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde

M = produção total de lodo

$D_{Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O}$ = dosagem de sulfato de alumínio, g/m³

TSS = total de sólidos suspensos, g/m³

X = outros químicos adicionados, g/m³

Similarmente, para sais de ferro sem hidratações, como o cloreto férrico tem-se a Equação 3.4:

$$M = [D_{FeCl_3} (0,66) + TSS + X] (10^{-3} \text{ Kg/g}) \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde

D_{FeCl_3} = dosagem de cloreto férrico, g/m³

Para coagulantes pré-hidrolisados como o PAC, que são comercializados com diferentes concentrações de alumínio, a produção de lodo pode ser estimada usando a Equação 3.5 (adaptada de MWH, 2012):

$$M = [D_{PAC} (2,88) + TSS + X] (10^{-3} \text{ Kg/g}) \quad \text{Equação 3.5}$$

D_{PAC} = dosagem de PAC expressa em Al, g/m³

Os sistemas de tratamento de água geram volumes consideráveis de lodos, sendo que a grande maioria das ETAs brasileiras não contemplam unidades de tratamento e desidratação dos lodos, fazendo com que os mesmos sejam descartados nos corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento gerando problemas ambientais à jusante. Isto ocorre devido a muitas ETAs serem antigas e pela legislação que disciplina o assunto ser mais recente. Conforme estudo realizado, calcula que a ETA Alto da Boa Vista em São Paulo, com vazão de tratamento de 15 m³/s, gera uma produção de lodo em base seca de 18 a 28 ton/dia. Considerando-se um teor de sólidos na faixa de 3 %, essas massas correspondem a volumes de lodo de 600 a 933 m³/d (WAELENS e FERREIRA FILHO, 2009).

A regulamentação sobre a preservação e qualidade ambiental, tem interferido positivamente na atuação das empresas de saneamento, as quais têm criado estímulos para o adequado gerenciamento e disposição final desse resíduo, consolidando a corresponsabilidade e o comprometimento no manejo dos recursos naturais.

Algumas empresas de saneamento e concessionárias têm adotado o lançamento dos lodos de ETAs em ETEs, podendo-se citar a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) que dispõe o lodo da ETA Rio Grande na ETE ABC, sendo que as estações possuem vazões da ordem de 5,0 m³/s e 1,5 m³ /s respectivamente.

3.3.1 Coagulantes utilizados no tratamento de água

SULFATO DE ALUMÍNIO

A espécie química do Sulfato de Alumínio tem por fórmula química $Al_2(SO_4)_3.nH_2O$, em que “n” representa aproximadamente 14 a 18 moléculas de água de cristalização. O Sulfato de Alumínio Líquido é fabricado a partir de hidrato de alumínio, mantendo-se um teor de água suficiente para impedir sua cristalização. Quanto à composição química, é comercializado com 7 a 8% de alumina (Al_2O_3); com teores acima de 8,26%, o produto pode cristalizar. Na realidade este produto atinge 48,4% de concentração quando em forma sólida, devido a água de constituição presente nas moléculas do produto, vide Tabela 3.5. Quando é um produto de boa qualidade, não apresenta resíduos insolúveis e é incolor (PAVANELLI, 2001).

Tabela 3.5 – Composição físico-química do sulfato de alumínio líquido (produto da Indústria Nheel Química LTDA).

TABELA DE COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	
Composição	Sulfato Alumínio – Isento Ferro
% Al_2O_3	8,5
% Fe_2O_3	0,047
% Acidez ou Al_2O_3 Livre	0,3 – 0,5
% Insolúveis	—
Massa Específica (g/cm ³) a 15°C	1,34
Viscosidade (Cp) a 15°C	26
pH de solução a 1%	3,5
Ponto Congelamento (°C)	-17
Cor	Incolor
Concentração do produto (massa/massa)	50%

CLORETO FÉRRICO

A reação a quente do ácido clorídrico, concentrado com o minério de ferro (hematita- Fe_2O_3), seguido de resfriamento e filtração, proporciona a produção de cloreto férrico com elevado índice de pureza. A concentração final do produto resulta da combinação entre variáveis do processo produtivo e a temperatura ambiente mínima das regiões de aplicação. Determinou-se uma concentração de ordem de 40% em peso de FeCl_3 , garantindo-se assim que o produto manterá suas características físicas em qualquer região do País.

Atualmente, para atender à crescente demanda de água potável, torna-se necessário tratar águas superficiais contaminadas. A utilização do cloreto férrico diminui drasticamente a turbidez e a DBO, e elimina fosfatos; uma boa parte de metais pesados (mercúrio, chumbo) ou venenosos (arsênio, selênio, bário) também é eliminada, quando a coagulação é realizada em valores elevados de pH.

Conforme Nheel Química LTDA, se a água bruta contiver ferro e/ou manganês, ou, se durante o ano ela tiver valores de pH muito variáveis, o uso do FeCl_3 garantirá elevado padrão de água tratada, sem causar problemas na rede de distribuição. Na Tabela 3.6 são apresentadas algumas características do cloreto férrico (PAVANELLI, 2001).

Tabela 3.6 – Propriedades e especificações do cloreto férrico (produto da Indústria Nheel Química LTDA).

PROPRIEDADES	
Fórmula química	FeCl_3
Massa molecular (g)	270,35
Massa específica (20° c) kg/l	1,428
Concentração (peso)	39,30%
Aparência	Líquida
Coloração	Marrom
FeCl_2 (peso %)	<0,5
HCl (peso %)	<1,0

CLORETO DE POLI ALUMÍNIO - PAC

O hidróxicloreto de Alumínio, na maioria dos casos, revela-se como coagulante superior ao Sulfato de Alumínio. Para a eliminação das substâncias coloidais, sua eficácia, em média, é 1,5 e 2,5 vezes superior em igualdade de dosagem em íon Al^{3+} à dos outros sais de alumínio habitualmente utilizados.

É importante esclarecer as diferenças existentes entre o Cloreto de Alumínio e o Hidróxicloreto de Alumínio. O Cloreto de Alumínio tem a fórmula bruta $AlCl_3$, sendo que, no Hidróxicloreto de Alumínio, os átomos de cloro são parcialmente substituídos por grupos básicos OH. O Hidróxicloreto de Alumínio é um sal de Alumínio prepolimerizado, de fórmula bruta $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$, na qual a relação $m/3n \times 100$ representa a basicidade do produto. Em função dessa basicidade, o Hidróxicloreto de Alumínio, durante a hidrólise, libera, em igualdade de dosagem de íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor do cloreto de alumínio e dos coagulantes tradicionais como sulfato de alumínio e cloreto férrico. Isso provoca uma menor variação do pH do meio tratado ou um menor consumo de neutralizante para reconduzir o pH ao seu valor original.

Devido ao seu estado prepolimerizado e à característica de sua estrutura molecular condensada com pontes de oxigênio entre os átomos de alumínio, o Hidróxicloreto de Alumínio apresenta vantagens na floculação em relação aos demais coagulantes inorgânicos não prepolimerizados, principalmente pela maior concentração de elemento ativo (Al_2O_3). O Hidróxicloreto de Alumínio, polímero mineral de peso molecular elevado (TABELA 3.7), é produzido em alguns países e é conhecido como PAC (Poly Aluminium Chloride). Na Europa, EUA e Japão, existem indústrias que fabricam o Hidróxicloreto de Alumínio em quantidades superiores a 500.000 t/ano (PAVANELLI, 2001).

Tabela 3.7 – Características e especificações do hidróxicloreto de alumínio (produto da Indústria PAN-AMERICANA S.A.).

CARACTERÍSTICAS E ESPECIFICAÇÕES	
Fórmula Química	$Al_n (OH)_m Cl_{3n-m}$
Aspecto	Líquido pouco viscoso
Cor	Amarelo-Âmbar claro
Al_2O_3 (m/m - %)	16,80
Ferro (mg/kg)	50 máx.
Basicidade (%)	42 – 46
Peso Específico (t/m^3)	1,2 – 1,4
pH (sol 1% H_2O)	3,5-4,2

3.4 Processo de adsorção

Segundo MHW, 2012, os fenômenos envolvidos na adsorção são expostos a seguir.

O composto que sofre adsorção em uma superfície é chamado de adsorvato, e o sólido no qual o constituinte é adsorvido é chamado de adsorvente. Durante o processo de adsorção, espécies dissolvidas são transportados para o grânulo adsorvente sólido e poroso por difusão e são então adsorvidos na extensa superfície interna do adsorvente. As espécies dissolvidas são concentradas na superfície sólida por reação química (quimissorção) ou atração física (adsorção física). A adsorção física é um processo rápido causado por mecanismos de ligação inespecíficos, como as forças de van der Waals e é semelhante ao vapor de condensação ou precipitação de líquido. A adsorção física é reversível, ou seja, o adsorvato é desorvido em resposta a uma diminuição na concentração da solução. A adsorção física é o mecanismo mais comum pelo qual os adsorvatos são removidos no tratamento da água. O processo de adsorção física é exotérmico com um calor de adsorção que é normalmente de 4 a 40 kJ/mol (cerca de duas vezes maior que o calor de vaporização ou dissolução de gases e líquidos, respectivamente). A quimissorção é mais específica porque ocorre uma reação química que envolve a transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato, e um produto químico pode ligar-se com a superfície. O calor de adsorção para quimissorção é normalmente acima de 200 kJ/mol. A quimissorção geralmente não é reversível, e a desorção, se ocorrer, é acompanhada por uma mudança química no adsorvato. O que é

comumente referido como “adsorção irreversível” é a quimissorção porque o adsorvato está quimicamente ligado à superfície.

Três tipos de adsorventes que são comercializados merecem consideração em tratamento de água: zeólitas, adsorventes poliméricos sintéticos e carvão ativado. A maioria dos carvões ativados tem uma ampla gama de tamanhos de poros e pode acomodar grandes moléculas orgânicas, como matéria orgânica natural (NOM) e compostos orgânicos sintéticos (SOCs), como pesticidas, solventes e combustíveis. Os adsorventes poliméricos sintéticos geralmente possuem apenas microporos, o que os impede de adsorver NOM. As zeólitas (aluminossilicatos com razões de Al/Si variáveis) tendem a ter poros muito pequenos, o que excluirá alguns compostos orgânicos. Hidróxidos férrico granular e carvões ativados granulares (CAG) impregnados com ferro foram desenvolvidos para remover arsênico. CAG tratado com amônia tem sido usado para aumentar a capacidade de adsorção de CAG para bromato e perclorato, e é provável que isso aumenta a capacidade de adsorção de CAG para outras espécies aniônicas; no entanto, não há esses CAGs comercialmente disponíveis. Propriedades de vários adsorventes disponíveis comercialmente são relatados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Propriedades de diversos adsorventes disponíveis comercialmente. Fonte MWH (2012)

Adsorvente	Fabricante	Tipo	Area de Superfície m ² /g	Densid. Empac. g/cm ³	Volume de poros cm ³ /g
Filtrisorb 300 (8x30)	Calgon	CAG	950-1050	0,48	0,851
Filtrisorb 400	Calgon	CAG	1075	0,4	1,071
CC-602	US Filter/ Wastates	CAG base casca de côco	1150-1250	0,47 - 0,52	0,564
Aqua Nuchar	MWV	CAP	1400-1800	0,21 - 0,37	1,3 - 1,5
Dowed optipore	Dow	Polimerico	> 1100	0,62	1,16
Lewatit VP OC 1066	Bayer	Polimero sintético	700	0,5	0,65 - 0,8

Os adsorventes porosos podem ter uma grande área de superfície interna (400 a 1500 m²/g) e volume de poro (0,1 a 0,8 mL/g) e, como resultado, podem ter uma capacidade de adsorção tão alta quanto 0,2 g de adsorvato por grama de adsorvente, dependendo da concentração e do tipo de adsorvato. Resinas de poliméricos sintéticos, zeólitas e alumina ativada têm sido aplicadas no tratamento de água, mas o carvão ativado é o adsorvente mais comumente usado porque é muito mais barato do que as outras alternativas. Carvão ativado é fabricado a partir de materiais naturais carbonáceos, como carvão, turfa e cocos, por vários processos baratos (por exemplo, altas temperaturas ~800 °C e vapor). O carvão ativado está disponível essencialmente em dois tamanhos de faixas de partículas: carvão ativado em pó - CAP (tamanho médio de partícula de 20 a 50 µm) e carvão ativado granular CAG (tamanho médio de partículas entre 0,5 a 3 mm). Os principais usos, vantagens e desvantagens de usar PAC versus CAG são relatados na Tabela 3.9.

As estruturas dos macroporos do carvão ativado podem ser visualizadas através da ampliação mostrada na Figura 3.6. Com a Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV pode-se visualizar os diferentes níveis de poros existentes.

Desenvolvimento de isotermas e equações para descrever a adsorção em equilíbrio

A afinidade do adsorvato por um adsorvente é quantificada por meio das isotermas de adsorção, que são usadas para descrever a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido em um adsorvente em equilíbrio e a uma temperatura constante. Para a maioria das aplicações em tratamento de água, a quantidade de adsorvato adsorvido é geralmente uma função da concentração da fase aquosa e esta relação é comumente chamada de isoterma. Vários pesquisadores têm apresentado procedimentos, protocolos e problemas associados ao desempenho de isotermas de equilíbrio de adsorção (CRITTENDEN et al., 1987b; LUFT, 1984; RANDTKE e SNOEYINK, 1983; SUMMERS, 1986; apud MWH, 2012).

Tabela 3.9 – Propriedades de diversos adsorventes disponíveis comercialmente

Fonte: MWH (2012)

Parâmetro	Carvão Ativado Granula - CAG	Carvão Ativado em Pó - CAP
Principais usos	<p>Controle de compostos orgânicos tóxicos que estão presentes nas águas subterrâneas</p> <p>Barreira para picos ocasionais de substâncias tóxicas orgânicas de águas superficiais e controle de compostos de odor e gosto</p> <p>Controle de sub-produtos da desinfecção ou Carbono orgânico dissolvido</p>	<p>Controle sazonal de compostos de gosto e odor e alta adsorção de pesticidas e herbicidas até concentrações baixas (< 10 µg/L)</p>
Vantagens	Facilmente reativado	Facilmente adicionada em tanques de água existentes ou unidades de coagulação para controle de compostos orgânicos ocasionais
Desvantagens	<p>Baixas razões de carvão utilizado por volume de água tratado quando comparado ao CAP</p> <p>Necessita de reatores e tubulações de distribuição de vazão e local para substituição do carvão saturado</p>	<p>Dificuldade de reativação e recuperação impraticável junto ao lodo das unidades de coagulação</p> <p>Muito altas as razões de dosagens de carvão por volume de água tratada comparada ao CAG</p>

Figura 3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV de carvão ativado derivada de lignina. A escala das linhas entre as marcações brancas são de 100, 30, 10 e 1 μm para as figuras de “a” à “d” respectivamente. Fonte MWH (2012).

As isotermas de adsorção são realizadas expondo uma quantidade conhecida de adsorvato em um volume fixo de líquido a várias dosagens de adsorvente. Para evitar a perda de adsorvato em situações onde o mesmo é volátil, adsorve facilmente no recipiente ou é sensível à luz, usa-se garrafas de vidro âmbar (250 a 1000 L) com tampas de rosca de Teflon para isotermas de fase aquosa. Se o adsorvente é granular, ele é triturado (<200 mesh ou $<0,074$ mm), lavado, e seco até manter uma massa constante, livre de umidade e é armazenado em um recipiente fechado em um dessecador antes de ser usado. Aproximadamente 12 frascos são usadas com várias dosagens de adsorvente são colocadas para entrar em equilíbrio em uma mesa rotativa a 25 rev/min a uma temperatura constante por um período não inferior a 6 dias. No final do período de equilíbrio, a concentração de fase aquosa do adsorbato é medida e a capacidade de equilíbrio de adsorção é calculada para cada frasco usando a expressão do balanço de massa (EQUAÇÃO 3.6):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M_s} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

q = concentração de adsorvato em equilíbrio na fase-adsorvente, mg de adsorvato/ g adsorvente

C_0 = concentração de adsorvato inicial na fase líquida, mg/L

C_e = concentração de adsorvato final na fase líquida, mg/L

V = volume de fase líquida adicionada no frasco, L

M = massa de adsorvente, g

A isoterma de adsorção de Langmuir é usada para descrever o equilíbrio entre superfície e solução como um equilíbrio químico reversível entre as espécies (LANGMUIR, 1918, apud MWH 2012). A superfície do adsorvente é considerada como sítios individuais de fixação onde as moléculas de adsorvato podem se ligar quimicamente. A equação seguinte descreve a relação entre um sítio da superfície vago e espécies de adsorvato e entre ligações de espécies de adsorvato e sítios da superfície (EQUAÇÃO 3.7):

onde,

S_v = sítios da superfície vagos, mmol/m²

A = espécie do adsorvato A na solução, mmol

SA = espécies de adsorvato ligados aos sítios da superfície, mmol/m²

Na expressão de Langmuir assume-se que a reação tem uma mudança de energia livre de Gibbs para todos os sítios. Além disso, assume-se que cada sítio pode se ligar a no máximo uma molécula de adsorvato, ou seja, o modelo de Langmuir admite uma acumulação em apenas uma monocamada. Consequentemente, a equação de equilíbrio pode ser escrita como (EQUAÇÃO 3.8):

$$q_e = \frac{Q_M b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equação 3.8}$$

onde,

q_e = concentração do adsorvato em equilíbrio, mg adsorvato/g adsorvente;

Q_M = concentração máxima de adsorbato quando os sítios da superfície estão saturados, mg adsorbato/g adsorvente;

b = constante do adsorbato de Langmuir, L/mg

C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato em solução, mg/L

É conveniente conhecer a equação de linearização (EQUAÇÃO 3.9):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_M} + \frac{1}{Q_M b} \quad \text{Equação 3.9}$$

Plotando-se em um gráfico a equação 3.9, com eixos C_e/q_e versus C_e , resulta em uma reta com coeficiente de inclinação $1/Q_M$ e intercepta o eixo y em $1/Q_M b$.

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906, apud MWH, 2012) propõem originalmente uma equação empírica usada para descrever dados para adsorventes heterogêneos como carvão ativado (EQUAÇÃO 3.10):

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad \text{Equação 3.10}$$

onde,

K = constante da capacidade de adsorção de Freundlich, (mg/g)(L/mg)^{1/n},

$1/n$ = constante de intensidade de adsorção de Freundlich, adimensional

A forma linear (EQUAÇÃO 3.11):

$$\log q = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad \text{Equação 3.11}$$

Plotando-se em um gráfico em escala logarítmica q versus C_e usando a equação 3.11 resultará em uma reta na qual o coeficiente de inclinação é $1/n$ e o intercepto do eixo y é $\log K$. Embora seja possível representar graficamente os dados em um gráfico log – log e determinar os parâmetros de Freundlich, a regressão não linear deve ser usada e todos os dados devem ser ponderados de acordo com sua precisão (SONTHEIMER et al., 1988, apud MWH, 2012). Se os logs de q e C_e são tomados e a regressão linear é aplicada, maior consideração deve ser dada a todos os dados, mas não tem peso todos os dados igualmente.

A equação da isoterma de Freundlich sempre fornece um melhor ajuste para os dados de isoterma para carvão ativado granular - CAG, que a equação de Langmuir, porque

muitas camadas de adsorvatos podem adsorver ao CAG e há distribuição de sítios com diferentes energias de adsorção.

3.5 Adsorção de fósforo por lodos de ETAs

Visando dar uma solução adequada aos resíduos sólidos gerados em ETAs que não dispõem de sistema de desaguamento dos lodos produzidos, estudos vêm sendo desenvolvidos, buscando analisar a viabilidade de lançamento dos mesmos em ETEs.

Scalizi (2003) avaliou a aplicação de lodo de ETA gerado por cloreto férrico em uma ETE piloto em Araraquara, composto de lagoa aerada seguida de lagoa de sedimentação em escala piloto. Um sistema recebeu apenas esgoto (Branco) e a outra recebeu esgoto e lodo da ETA. A concentração de lodo utilizado foi de aproximadamente 50 mgSST/L. O sistema que recebeu lodo de ETA alterou positivamente a qualidade dos parâmetros DQO, DBO, SST, turbidez, cor, amônia, NTK, nitrato e, inclusive fósforo. Conforme os dados apresentados na tabela a seguir (Tabela 3.10), houve um incremento na eficiência média de remoção de fosfato do efluente de 22%, quando da aplicação de lodo, e obtenção de um valor médio de q de 27 mgP/g de lodo. Nota-se que quando não há a aplicação de lodo também há uma remoção de fósforo decorrente do processo biológico.

Estudo realizado por Sena (2011) avaliou aplicações de lodos de ETA, formados por coagulantes de alumínio e ferro, em uma ETE piloto operando por sistema de lodos ativados com meio suporte. Foram aplicadas dosagens de até 400 mg/L de lodo e não foram observadas qualquer inibição no processo biológico durante a avaliação que perdurou 1 ano e 6 meses. Com a aplicação de diferentes concentrações de lodo de ETA, mostrou-se que não houve incremento na eficiência de remoção média de fósforo no decantador primário decorrente da adição de lodo. No entanto, quando avaliados os resultados para o efluente da ETE, obtiveram-se aumentos na remoção de fósforo decorrentes da adição de lodo da ETA e podem ser visualizados na tabela 3.11.

Tabela 3.10 – Resultados obtidos nos estudos de Scalize (2003).

N	Afluente	Efluente (com lodo)	Efluente (Branco)	Incremento na eficiência P	q (mg/g)
1	6,10	5,50	6,40	14%	18
2	7,23	4,68	6,29	26%	32
3	6,58	3,81	4,60	17%	16
4	7,59	4,50	5,88	23%	28
5	7,72	4,49	5,78	22%	26
6	7,36	4,97	6,71	26%	35
7	7,36	4,51	6,62	32%	42
8	12,64	4,94	6,24	21%	26
9	9,17	5,00	6,34	21%	27
10	11,76	5,20	6,74	23%	31
11	9,10	4,89	5,91	17%	20
12	7,36	5,31	6,53	19%	24
Média	8,33	4,82	6,17	22%	27
Desv Padrão	2,01	0,45	0,59	5%	7

Tabela 3.11 – Remoção de fósforo por diferentes concentrações de lodo, do estudo de Sena (2011)

Dosagem lodo (mg/L)	Afluente (mg/L)	Efluente ETE (mg/L)	Eficiência	q(mg/g)
0	3,4	3,5	-3%	-
30	5,2	3,2	38%	67
50	6,3	2,7	57%	72
60	3,5	2	43%	25
100	6,5	4,5	31%	20
200	3,9	2,3	41%	8
400	7,7	2,7	65%	13

No estudo realizado por Marguti (2012) avaliou-se durante 1 ano e 2 meses os dados da aplicação de lodo de ETA em uma ETE com processo de tratamento por lodos ativados

convencional em escala real, onde o lodo era lançado na rede de esgoto e chegava à ETE juntamente com os esgotos a serem tratados. O processo de tratamento de água empregava o sulfato férrico como coagulante e a vazão de lodo produzida representava um aumento médio da concentração de SST afluyente à ETE de 38 mg/L. Constatou-se que mesmo com um aumento na concentração de fósforo total afluyente à ETE de quase 50 % (de 5,7 para 8,4 mg/L), as concentrações no efluente final da ETE diminuíram significativamente no período em que houve aplicação do lodo atingindo média de 0,7 mg/L, contra 2,7 mg/L no período em que não houve aplicação de lodo. Assim a eficiência média de remoção de fósforo subiu de 52 para 88 % com a aplicação de lodo. Os dados podem ser visualizados na Figura 3.7, onde é possível notar de forma muito clara o aumento da remoção de fósforo a partir do momento em que a ETE passa a receber o lodo de ETA (Jan/2007).

Figura 3.7 - Dados de fósforo na entrada e na saída da ETE (MARGUTI, 2012)

Chao (2006) avaliou a eficiência de remoção de fósforo no efluente de uma ETE com tratamento por lodos ativados convencional através da aplicação de lodo de uma ETA que utiliza sulfato de alumínio como coagulante. Os experimentos foram realizados em laboratório em um jar-test. Foi constatado que diversas variáveis afetaram a eficiência da remoção de fósforo como, o tempo de permanência do lodo no decantador da ETA, o tempo de mistura do lodo com o efluente, a concentração de lodo e o pH. Os resultados obtidos mostraram valores de eficiência de remoção de fósforo muito amplos, atingindo eficiências de 4 % até 99,5 %, sendo o primeiro com concentração inicial do fósforo de 0,86 mg/L, dosagem de lodo de 91 mg/L, com tempo de permanência do lodo no

decantador da ETA de 40 dias, pH de 7, tempo de mistura de 15 minutos, tempo de sedimentação de 30 minutos e com a utilização de polímero; e o segundo, com concentração inicial do fósforo de 2,9 mg/L, dosagem de lodo de 37 mg/L, com tempo de permanência do lodo no decantador da ETA de 80 dias, pH de 6,5, tempo de mistura de 15 minutos, tempo de sedimentação de 30 minutos e sem a utilização de polímero na coagulação/floculação da água bruta. Os melhores resultados obtidos atingiram valores de q da ordem de 125 mg/g para valores finais de fósforo extremamente baixos de 0,02 mgP/L, demonstrando altíssima capacidade de adsorção, como podem ser observados na Tabela 3.12 a seguir.

Tabela 3.12 - Resultados obtidos por Chao (2006).

pH	Concentração de lodo (mg/L)	Hidroxido no lodo (mg/L)	P inicial (mgP/L)	P final (mgP/L)	Eficiência remoção (%)	q (mg/g)
4	37	12,21	2,91	0,02	99%	125
5	37	12,21	2,91	0,02	99%	125
5,5	37	12,21	2,91	0,02	99%	125
6	37	12,21	2,91	0,25	91%	115
6,5	37	12,21	2,91	0,12	96%	120
7	37	12,21	2,91	0,66	77%	97

Nos estudos de Maher et al (2015) foram avaliados a remoção de fósforo do esgoto através do lodo formado no próprio processo de tratamento terciário de esgotos, utilizando sulfato de alumínio como coagulante. Em laboratório utilizaram o efluente de uma planta em escala real com processo biológico de remoção de fósforo, com valores de fósforo solúvel variando entre 1,0 e 1,8 mg/L e lodo do processo de tratamento por precipitação da mesma planta. Assim, determinaram a capacidade de adsorção do lodo e a cinética de reação. Obtiveram bons ajustes para a isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,99$), capacidade de adsorção de 15 mgP/g lodo para obter concentração do efluente de 0,2 mgP/L. Os resultados para a cinética de adsorção indicaram ótimo ajuste para reações de segunda ordem e mostraram ocorrerem muito rapidamente, onde cerca de 90 % da reação ocorre em 1 minuto, se completando em torno de 10 minutos. Com a variação da temperatura entre 11 e 31 °C não foram verificados efeitos significativos na capacidade de adsorção do lodo e encontraram um pequeno incremento na velocidade de reação

para maiores temperaturas. Analisaram também o efeito da utilização de polímero, o que diminuiu a capacidade de adsorção do lodo, explicada pelo aumento do tamanho do floco e fechamento de sua estrutura, diminuindo os sítios disponíveis para adsorção. Relataram que o aumento da idade do lodo proporciona uma transformação na estrutura amorfa do lodo para cristalina, causando uma perda na capacidade de adsorção do fósforo. O estudo comparou idade do lodo de 3, 10, 19 e 43 dias e confirmaram a hipótese para idades de lodo de 43 dias, fato que não aconteceu para idades do lodo de 13 e 19 dias.

Nos experimentos em escala real, puderam comparar os efeitos entre realizar a recirculação do lodo químico do processo terciário para a câmara de floculação e para a câmara de mistura rápida. Ambos geraram um efluente com valores inferiores a 0,05 mgP/L, sendo que a recirculação do lodo para a câmara rápida proporcionou uma capacidade de adsorção maior, provavelmente explicada pela maior energia de agitação existente nesta câmara, cisalhando os flocos e proporcionando uma maior área superficial.

Em estudo realizado por Batunde e Zhao (2010), utilizaram lodo de uma Estação de Tratamento de Água da Irlanda, que utiliza como coagulante sais de alumínio, para ensaios de adsorção de fósforo. O lodo utilizado apresentou concentração de Alumínio 42 mg/g.

Os ensaios de equilíbrio químico foram realizados em mesa agitadora, utilizaram 10 g/L de lodo, um tempo de contato de 48 horas, concentrações de P de 0 a 360 mg/L, nas faixas de pH de 4, 7 e 9. Dentre várias isotermas de adsorção utilizadas, os melhores ajustes se deram para a isoterma de Langmuir, com R^2 na faixa de 0,97 e Q_{max} : 31,9 mgP/g. A maior capacidade de adsorção se deu em pH 4.

Os ensaios cinéticos utilizaram concentrações de fósforo de 5, 15, 30 e 60 mgP/L e concentração de lodo de 10 g/L, em tempos de até 100 minutos. A constante da reação de segunda ordem aumentou em quase 25 vezes quando comparados os testes com 5 mgP/l e 60 mgP/L, passando de 0,0075 mg/g.min para 0,1795 mg/g.min respectivamente, indicando que mais fosfato é adsorvido por g.min em maiores concentrações de P.

Nos estudos de Gibbons e Gagnon (2011), realizaram ensaios de laboratório comparando a adsorção de fósforo através de lodos provenientes de 4 estações de tratamento de água em escala real, sendo que uma utilizava sais de ferro como coagulante, duas utilizavam sais de alumínio e uma utilizava hidróxido de cálcio como apresentado na Tabela 3.13 a seguir.

Tabela 3.13 - Localidades das ETAs e concentração de metais no lodo

Sigla	Localidade da ETA	Tipo de coagulante	% em massa no lodo		
			Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
TB	Tampa Bay	Cloreto férrico	1,3	6,7	31,3
M	Mannheim	Sulfato de alumínio	35,3	3,7	1,4
LM	Lake Major	Sulfato de alumínio	27,9	0,4	1,6
B	Brandon	Hidróxido de cálcio	1,6	45,8	0,1

Os ensaios utilizaram como fonte de fósforo duas águas distintas, sendo uma sintética preparada em laboratório com água deionizada e fósforo na forma de fosfato (2,5 mg P/L), e a outra sendo efluente tratado de uma estação de tratamento de esgoto (4,2 mgP/L).

Os lodos das ETAs foram coletados na forma líquida, secados posteriormente em estufas e utilizados num prazo máximos de 30 dias para evitar processos de cristalização dos hidróxidos. Os ensaios foram realizados em mesas de agitação, utilizando concentrações de lodo de 50, 100, 500, 1.000 e 2.000 mg/L de sólidos.

Os resultados foram ajustados para a isoterma de Langmuir e obtiveram bons ajustes. A maior capacidade de adsorção ocorreu para o lodo da ETA TB (sal de ferro), com valores de Q_{max} de 2,96 e 2,25 mgP/g de sólido para a água sintética e para o efluente respectivamente. As ETAs que utilizaram sais de alumínio obtiveram valores de Q_{max} muito parecidos entre si na faixa de 1,10 mgP/g de sólidos para a água sintética e valores de LM = 0,89 e M = 1,59 mgP/g de sólidos para o efluente. Vale destacar que excepcionalmente nos testes feitos com água sintética para o lodo da ETA TB foi utilizada uma concentração inicial de fósforo de 9,16 mg/L, valor muito diferente e superior dos demais ensaios. Como mostrado nas figuras 3.8 e 3.9 pode-se comparar as estruturas morfológicas observadas em Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e perceber que o lodo formado a partir de sal de ferro tem estrutura mais porosa e rugosa

do que o formado a partir de sal de alumínio, corroborando com maior capacidade de adsorção apresentada pelo mesmo.

Figura 3.8 - Microscopia eletrônica de varredura de lodo de ETA que utiliza sais de ferro: a) ampliação de 130 vezes; b) ampliação de 1.000 vezes

Figura 3.9 - Microscopia eletrônica de varredura de lodo de ETA que utiliza sais de alumínio: a) ampliação de 130 vezes; b) ampliação de 1.000 vezes

Em estudo de Wang et al. (2011) foi pesquisado o efeito da aplicação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular - AOBPM, como os ácidos oxálico, cítrico e tartárico no processo de adsorção de fósforo por lodos de ETAs férricos e de alumínio. A aplicação dos AOBPM junto aos lodos durante os testes de adsorção de fósforo, quando comparados aos testes sem aplicação de AOBPM, promoveram incrementos na capacidade de adsorção apenas para tempos de adsorção superiores a 5 dias, com melhores resultados para o ácido tartárico, que proporcionou aumento na faixa de 23%. Conseguiu demonstrar também a influência do pH no processo de adsorção, realizando

testes nos valores de pH de 5, 7 e 9, onde as adsorções de fósforo são maiores no pH de 5, decrescendo conforme o pH aumenta, com ou sem aplicação de ácidos. No entanto, no pH de 5, a aplicação de AOBPM apresenta inibições pequenas ou nenhuma alteração nas capacidade de adsorção de fósforo. No pH de 7, a aplicação de AOBPM proporciona aumento da capacidade de adsorção apenas para o ácido cítrico e tartárico, ambos com tempos de reação de 10 dias. Já no pH de 9, a aplicação de ácidos aumenta a capacidade de adsorção de forma mais significativa e ocorre em tempos de reação de 5 dias ou mais.

Os estudos demonstraram que os lodos de ETAs tem alta capacidade de adsorção de fósforo e que dependem de alguns fatores como a dosagem de lodo utilizada, a idade do lodo e do pH. No entanto, o fato dos estudos utilizarem sempre lodos reais, com composições qualitativas e quantitativas variadas decorrentes de cada processo de tratamento dificulta a comparação entre a capacidade de adsorção entre os diferentes tipos de lodos existentes.

Neste contexto, ainda permanecem questionamentos sobre o comportamento da remoção de fósforo a partir da aplicação de hidróxidos metálicos formados a partir de diferentes coagulantes. Desta forma a pesquisa visa comparar em condições idênticas e controladas o comportamento da adsorção de fósforo através da aplicação de lodos formados por diferentes coagulantes.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Água padrão

Foram preparados volumes padronizados de água como matriz para a obtenção dos diferentes tipos de lodo. Foi utilizada a água ultra pura (milli-Q) e uma concentração de caulinita de 50 mg/L, visando obter uma concentração de sólidos suspensos que possa ser capturada e pertencer ao lodo formado. A caulinita utilizada foi da empresa Horii, produto denominado Caulim, é um mineral não metálico tendo como seu componente principal o silicato de alumínio, concentração de Al_2O_3 de 37% e de SiO_2 de 48 %. Esta concentração de caulinita produz uma turbidez na água em torno de 30 UNT. No decorrer deste trabalho, esta água será denominada “água padrão”.

4.1.2 Água sintética contendo fósforo

Elaborou-se uma água sintética padronizada para realização dos ensaios de adsorção. Foi utilizada a água ultra pura (milli-Q) e Fosfato de Potássio – KH_2PO_4 da marca Synth, pureza de 99%. Calculou-se a dosagem objetivando-se uma concentração de fósforo solúvel na faixa de 10 mgP/L. Toda vez que se preparou esta água, obtia-se o valor real de concentração de fósforo através da análise por espectrofotometria. No decorrer deste trabalho, esta água será denominada “água sintética”.

4.1.3 Produção de lodos

Neste estudo utilizaram-se três coagulantes diferentes para produção dos lodos, com as seguintes denominações:

- LODO - SA
Sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) – BAUSAN 70 - BAUMINAS,
Densidade: 1,320 g/cm³,
Aluminio como Al_2O_3 : 7,50 %;
- LODO - CF
Cloreto férrico (FeCl_3) – SAUFER C,
Densidade: 1,412 g/cm³,
Concentração: 39,18 %;

- LODO - PAC

Policloreto de Alumínio - PAC FLOC 180,

Densidade: 1,356 g/cm³,

Alumínio como Al₂O₃: 17,18 %.

Tendo em vista que a concentração de caulinita na água padrão é constante, buscou-se produzir quantidades próximas dos hidróxidos metálicos para cada um dos coagulantes, visando manter uma relação próxima de proporcionalidade entre as massas de caulinita e de hidróxido em todos os lodos, assim, implicando em dosagens para cada coagulante não necessariamente iguais. Assumindo-se que o residual de alumínio e ferro solúvel na água padrão é desprezível, a produção de lodo para coagulantes a base de alumínio (sulfato de alumínio e PAC) e ferro (cloreto férrico) pode ser estimada através das Equações 4.1, 4.2 e 4.3 (adaptadas de MWH, 2012):

$$M = V.(0,44.D_{Al_2(SO_4)_3.14 H_2O}) \quad \text{Equação 4.1}$$

$$M = V.(1,00.D_{FeCl_3}) \quad \text{Equação 4.2}$$

$$M = V.(4,88.D_{PAC-Al}) \quad \text{Equação 4.3}$$

onde:

M: massa de lodo seco em mg;

V: volume de água padrão em L (1 Litro),

$D_{Al_2(SO_4)_3.14 H_2O}$: dosagem de sulfato de alumínio, expresso como Al em mg/L,

D_{Fe} : dosagem de cloreto férrico, expresso como Fe em mg/L;

D_{PAC-Al} : dosagem de PAC expressa em Al, em mg/L

Os coeficientes 0,44, 1,00 e 4,88 presentes nas Equações 7, 8 e 9 foram obtidos partindo-se do pressuposto de que todo o alumínio e o ferro adicionado na água bruta precipitam-se como hidróxidos metálicos e a cada molécula de Fe(OH)₃ ou Al(OH)₃ são incorporadas três moléculas de água de hidratação. Assim, as dosagens de coagulantes e as respectivas massas de lodo estimadas podem ser visualizadas na tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1 – Dosagens e massas de lodo para cada coagulante

Coagulante	Dosagem	Massa de lodo
Sulfato de alumínio ¹	100 mg/L	44 mg/L
Cloreto Férrico ²	45 mg/L	45 mg/L
PAC ³	9,2 mgAl/L	45 mg/L

¹ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$: 594 g/mol; ² FeCl_3 : 162,2 g/mol; ³ PAC, dosagem expressa em Al

Os ensaios para produção de lodo foram realizados no equipamento Jar-test, utilizando-se os seis jarros para produzir o mesmo lodo (Figura 4.1). Colocou-se água padrão nos jarros de 2 L e adicionou-se a dosagem de coagulante, que devido ao seu caráter ácido, necessitou da utilização de NaOH 0,1 N para realizar o ajuste do pH para a faixa de pH neutra, de 6,5 a 7,5 proporcionando a coagulação por varredura para todos os coagulantes. O equipamento foi ajustado com rotação de 200 rpm por 1 minuto para realizar a coagulação, seguido da etapa de floculação com 20 minutos com a rotação de em torno de 20 rpm. Na sequência o equipamento de agitação foi desligado e mantido por volta de 30 minutos em repouso para ocorrência da decantação da água.

Figura 4.1 - Equipamento de Jar Test utilizado para produção de lodo

Com o lodo depositado no fundo dos jarros, a água clarificada foi descartada por cima e o lodo de cada jarro foi transferido para um béquer (Figura 4.2.a). No béquer, esperou-

se até o lodo adensar (Figura 4.2.b e Figura 4.2.c) e retirou-se o máximo de água possível por cima sem perder o lodo e armazenou-se em frasco fechado (Figura 4.2.d).

Figura 4.2. a) Lodos em adensamento, da esquerda para direita, Lodo SA, Lodo CF e Lodo PAC. b) Lodos adensados. c) Detalhe do lodo adensado. d) Lodo acondicionado em frasco fechado.

Então, retirada a água que é possível, homogeneizou-se o lodo no béquer, coletaram-se amostras de 10 mL de lodo com uma pipeta com abertura maior para passagem dos sólidos e realizou-se a análise da concentração de sólidos suspensos totais (SST) em duplicata, procedendo-se à filtração em membrana de 0,45 μm e secagem em estufa (Figura 4.3).

Para quantificar a concentração de caulinita presente no lodo, coletaram-se duas amostras de 10 mL do lodo homogeneizado, aplicou-se em torno de duas gotas de ácido sulfúrico concentrado até atingir o pH 2 para solubilizar o hidróxido e procedeu-se a análise de SST.

Figura 4.3 - Amostras de lodo filtradas e enviadas para estufa para quantificar a concentração de sólidos suspensos.

4.2 Metodologia analítica das amostras de fósforo

Foi utilizada a metodologia da 23^a edição do Standard Methods for Examination of Water and and Wastewater da APHA/AWWA/WEF (2017).

Inicialmente utilizou-se o método de cromatografia de ânions para determinação da concentração de fósforo, no entanto os valores obtidos apresentaram inconsistências na leitura e notou-se que o equipamento estava com problemas de calibração para a leitura específica do fosfato. Apresentaram principalmente interferências na leitura quando da presença de sulfato na amostra.

Tendo isto em vista, utilizou-se o método da colorimetria, por método do ácido ascórbico, leitura em espectrofotômetro. Como o fósforo utilizado em toda a pesquisa foi na forma de fosfato, a análise não precedeu a digestão ácida utilizada para fósforo orgânico.

4.3 Ensaio de adsorção em equilíbrio

Em enlarmeyers foram adicionados 100 mL de água sintética e diferentes dosagens de um tipo de lodo para realização do ensaio de adsorção, conforme apresentado na Tabela 4.2 a seguir. O lodo utilizado foi produzido no mesmo dia do ensaio, tendo que a idade do lodo altera sua estrutura morfológica e consequentemente podem alterar suas capacidades de adsorção. Antes do início do ensaio foi realizada a análise de P na água sintética

Tabela 4.2 - Dosagens de hidróxido para o ensaio de adsorção

Amostra	Dosagem de hidróxido (mg/L)
0 – Branco	0
01	8
02	16
03	24
04	32
05	40
06	60
07	100
08	200
09	300
10	400

Utilizando-se a o valor da análise da concentração de sólidos suspensos totais do lodo, calculou-se o volume a ser adicionado a cada amostra de água sintética. Os enlarmeyers foram colocados em mesa agitadora e mantidos em funcionamento ininterrupto durante 7 (sete) dias, com rotação de 150, como ilustrado na Figura 4.4 apresentada a seguir.

Decorrido o tempo do ensaio de adsorção, foram retiradas alíquotas de cada uma das amostras, filtradas em membrana de 0.45 μm e analisadas as respectivas concentrações de fósforo solúvel. Os ensaios foram feitos para os três tipos de coagulantes.

Para avaliar a capacidade adsorptiva da caulinita, que se encontra presente nos lodos formados durante o processo de coagulação/floculação, foram realizados ensaios de equilíbrio com a mesma metodologia descrita anteriormente, no entanto utilizando dosagens apenas de caulinita de 500 e 1.000 mg/L.

Figura 4.4 - Realização de ensaio de adsorção em mesa agitadora

4.4 Ensaios cinéticos de adsorção

Com a intenção de obter o comportamento cinético da reação de adsorção de fósforo pelos diferentes lodos, foram realizadas análises de fósforo em diferentes tempos para diferentes concentrações de lodo e para cada lodo.

Foram utilizados enlarmeyers de 250 mL preenchidos com 100 mL de água sintética, com concentração de fósforo em torno de 10 mg/L. O experimento foi realizado na mesa agitadora. Foram adicionadas em cada enlarmeyer uma quantidade de lodo correspondente a concentração de lodo desejada no tempo zero e imediatamente ligada a mesa agitadora para rotação de 150 rpm, começando a contar o tempo. Então, nos tempos desejados foram extraídas uma alíquota do enlarmeyer e imediatamente colocada para filtrar em membrana de 0,45 μm , separando-se o filtrado para posterior análise da concentração de fósforo. As concentrações e tempos utilizados são apresentados na tabela 4.3, a seguir.

Tabela 4.3 - Dosagens de hidróxido e tempos utilizados para o ensaio cinético

Coagulante	Dosagem de hidróxido (mg/L)	Tempo (min)				
		2	12	30	60	90
Sulfato de aluminio	40	S1-T1	S1-T2	S1-T3	S1-T4	S1-T5
	100	S2-T1	S2-T2	S2-T3	S2-T4	S2-T5
	200	S3-T1	S3-T2	S3-T3	S3-T4	S3-T5
	400	S4-T1	S4-T2	S4-T3	S4-T4	S4-T5
Cloreto férrico	40	C1-T1	C1-T2	C1-T3	C1-T4	C1-T5
	100	C2-T1	C2-T2	C2-T3	C2-T4	C2-T5
	200	C3-T1	C3-T2	C3-T3	C3-T4	C3-T5
	400	C4-T1	C4-T2	C4-T3	C4-T4	C4-T5
PAC	40	P1-T1	P1-T2	P1-T3	P1-T4	P1-T5
	100	P2-T1	P2-T2	P2-T3	P2-T4	P2-T5
	200	P3-T1	P3-T2	P3-T3	P3-T4	P3-T5
	400	P4-T1	P4-T2	P4-T3	P4-T4	P4-T5

4.5 Análise por imagens

Por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT na Escola Politécnica da USP, buscou-se realizar uma comparação entre os resultados químicos da adsorção com as características físicas de cada lodo.

Foram realizadas imagens para os três tipos de lodo, com magnitudes de ampliação de 2.000 a 100.000 vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Adsorção em condições de equilíbrio

A determinação das isotermas de adsorção proporciona uma avaliação da capacidade de adsorção de um sorvato na fase líquida, (fosfato - P) por um adsorvente sólido (lodo). Pode-se compreender o comportamento da reação durante a ocupação dos sítios da superfície do adsorvente através da ligação com o sorvato.

Utilizando-se a equação 3.6 e definindo-se C_0 (mg/L) como a concentração inicial de fósforo na fase líquida inicial, C_e (mg/L) como a concentração de fósforo na fase líquida no equilíbrio, V (L) como o volume da amostra e M_s (mg) como a massa de lodo (adsorvente) calculada pela análise de SST do lodo, pode-se calcular a massa de fósforo adsorvida por massa de lodo q (mg/g), conforme apresentado na equação a seguir.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M_s} \quad \text{Equação 5.1}$$

A adsorção de P pelos lodos de ETAs tem apresentado bons ajustes às isotermas de Langmuir e de Freundlich. Para a análise dos resultados por essas isotermas são necessários utilizar as seguintes equações e linearizações (MWH, 2012):

Isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{Q_M b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde,

q = concentração de fósforo em equilíbrio na fase sólida (calculado pela equação 4.4), mg adsorvato/g adsorvente;

Q_M = concentração máxima de fósforo quando os sítios da superfície estão saturados, mg fósforo/g sólido;

b = constante do adsorvato de Langmuir, L/mg

C_e = concentração de fósforo na fase líquida em equilíbrio, mg/L

Linearização:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_M} + \frac{1}{Q_M b} \quad \text{Equação 5.3}$$

Isoterma de Freundlich:

$$qe = KCe^{1/n} \quad \text{Equação 5.4}$$

onde,

qe = concentração de fósforo em equilíbrio na fase sólida (calculado pela equação 4.4), mg adsorvato/g adsorvente;

Ce = concentração de fósforo na fase líquida em equilíbrio, mg/L

K = constante da capacidade de adsorção de Freundlich, $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$,

$1/n$ = constante de intensidade de adsorção de Freundlich, adimensional

Linearização:

$$\log q = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log Ce \quad \text{Equação 5.5}$$

5.1.1 Caulinita no lodo

Nos ensaios realizados para verificação da capacidade adsortiva da caulinita pode-se observar um valor muito baixo de acordo com os resultados apresentados na tabela a seguir.

Tabela 5.1 - Capacidade adsortiva da caulinita

N	Volume amostra (mL)	Dosagem de caulinita (mg/L)	P inicial (mgP/L)	P final (mgP/L)	Eficiência (%)	q (mg/g)
1	100	500	10,15	9,18	9,5	1,93
2	100	1000	10,15	9,56	5,8	0,59

Foram utilizadas dosagens altas de caulinita visando avaliar se a caulinita desempenharia algum papel adsortivo junto ao lodo utilizado nos testes, mas verifica-se que os valores de q são muito baixos, praticamente desprezíveis ao serem comparados com a capacidade adsortiva dos hidróxidos metálicos que serão apresentados a seguir. Para tanto, serão expressos os resultados com base na concentração de hidróxidos metálicos ao invés da concentração de lodo.

5.1.2 Remoção de fósforo da fase líquida

Nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os resultados dos testes de adsorção de equilíbrio para os três hidróxidos metálicos, LODO SA, LODO-CF e LODO-PAC, respectivamente, apresentando-se as eficiências de remoção de fósforo e as concentrações finais de fósforo para cada dosagem de hidróxido metálico.

Vale ressaltar que todos os lodos utilizados nesses experimentos são frescos, produzidos no mesmo dia, tendo suas estruturas mais porosas, o que facilitam a difusão das partículas para o interior da estrutura do sólido. Os valores obtidos para os ensaios de equilíbrio encontram-se em tabela no Anexo 1.

Figura 5.1 - Eficiência de remoção de fósforo LODO – SA.

Figura 5.2 - Eficiência de remoção de fósforo LODO – CF.

Figura 5.3 - Eficiência de remoção de fósforo LODO-PAC.

Em análise às Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 podemos visualizar eficiências de remoção de fósforo superiores à 90 %, fazendo com que valores iniciais de fósforo fossem da ordem de 10 mg/L até valores inferiores a 1,0 mg/L. As curvas que melhor se ajustaram aos dados, para os três experimentos, foram as exponenciais e apresentam ótimos valores de R^2 acima de 0,96. Esse comportamento da curva é típico do processo de adsorção; quando a concentração de um composto na fase líquida encontra-se muito baixa, ela começa a limitar o aumento da adsorção de mais massa na fase sólida, uma vez que essa

relação depende de uma condição de equilíbrio entre a fase líquida e sólida. Os menores valores de concentração de fósforo obtidos para cada hidróxido foram:

- LODO-SA: 0,10 mgP/L para uma concentração de 235 mg/L de hidróxido, remoção de 99%;
- LODO-CF: 0,82 mgP/L para uma concentração de 390 mg/L de hidróxido, remoção de 92% e;
- LODO-PAC: 0,10 mgP/L para uma concentração de 225 mg/L de hidróxido, remoção de 99%.

A união de todos os dados em um único gráfico é apresentada na Figura 5.4, podendo melhor visualizar a comparação entre os resultados dos 3 diferentes hidróxidos metálicos.

Figura 5.4 - Eficiência de remoção de fósforo para os diferentes coagulantes.

Pode-se observar claramente na Figura 5.4 que as eficiências de remoção de fósforo obtidas pelos dois hidróxidos de alumínio (LODO-SA e LODO-PAC) são muito semelhantes, dando indício que, mesmo com processos de coagulações diferentes, o lodo depois de formado e submetido à adsorção de fósforo, apresenta hidróxidos metálicos semelhantes. Nota-se também que as eficiências dos dois hidróxidos de

alumínio apresentam eficiências de remoção de fósforo superiores em todas as concentrações aplicadas de hidróxidos.

5.1.3 Determinação das isotermas

Apresenta-se a seguir na Figura 5.5. os dados das linearizações para a obtenção das isotermas de Langmuir e Freundlich para cada hidróxido metálico.

Figura 5.5 – Linearização para obtenção das Isotermas de Freundlich e Langmuir para: A) e B) LODO – SA; C) e D) LODO – CF; E) e F) LODO – PAC.

As isotermas apresentaram ótimos valores de R^2 , todos acima de 0,9 como mostrados na Figura 5.5. Os valores obtidos para as isotermas podem ser observados na Tabela 5.2 e graficamente na Figura 5.6. Para determinação das isotermas foram utilizados valores de q para $C_e < 7,0$ mgP/L, tendo em vista que para valores acima deste, ocorreu uma grande variação na curvatura dos dados, como poderá ser observado na Figura 5.7.

Tabela 5.2 – Parâmetros obtidos para as isotermas

	Freundlich $qe = KCe^{1/n}$	Langmuir $qe = \frac{Q_M b C_e}{1 + b C_e}$
LODO-SA	$K = 75,8; 1/n = 0,24$	$Q_M = 127; b = 1,88$
LODO-CF	$K = 25,7; 1/n = 0,4$	$Q_M = 61; b = 0,68$
LODO-PAC	$K = 75,8; 1/n = 0,29$	$Q_M = 164; b = 0,92$

Figura 5.6. Isotermas de Freundlich e Langmuir para os três hidróxidos metálicos

Nota-se na Figura 5.6 que os dois modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich geraram curvas muito próximas e quase totalmente sobrepostas para o LODO-CF e LODO-SA. Para o LODO-PAC os dois modelos de isotermas apresentou pequena diferença, com a de Langmuir apresentando valores de q um pouco maiores. Conseguimos visualizar também que o valor de q diminui junto à diminuição do fósforo na fase líquida, e não se trata de uma relação linear, característica do processo de

adsorção, dependente do equilíbrio químico entre a concentração de fósforo na fase líquida e a concentração na fase sólida.

Assim, são apresentados na Figura 5.7 a capacidade de adsorção de fósforo em cada hidróxido metálico (q) em equilíbrio com a concentração final de fósforo na fase líquida (C_e). Juntamente aos dados apresentou-se as isotermas de Freundlich, escolhida indiferentemente, por ser semelhante à de Langmuir.

Figura 5.7 - Apresentação das isotermas de Freundlich junto aos dados reais obtidos.

Na Figura 5.7, podemos visualizar que para concentrações de fósforo na fase líquida de 0 a 10 mg/L a capacidade adsorptiva q variam entre 20 e 200 mg/g. Observa-se que a capacidade adsorptiva do LODO-CF é inferior ao LODO-SA e LODO-PAC, cujos tem comportamento muito semelhantes um ao outro. Para efeito de comparação, podemos observar na mesma figura, que para a concentração final de fósforo na fase líquida próxima de 1,0 mg/L temos os seguintes valores de capacidade de adsorção:

- Próximo a 80 mg/g para o LODO-SA e LODO-PAC e;
- Entre 24 e 30 mg/g para o LODO-CF.

Os valores de $C_e > 7,0$ mg/L apresentam dados de q com outro comportamento da curva, havendo maior capacidade de adsorção nesta região, dando indícios que há maior disponibilidade para ligação do fósforo nos sítios dos hidróxidos do que quando $C_e <$

7,0 mg/L. Esse fato corrobora com o modelo de adsorção pela isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em diferentes camadas, onde todos os sítios disponíveis para adsorção não tem a mesma disponibilidade para a ligação com o adsorvato, mostrando múltiplos estágios.

5.1.4 Comparação com outras pesquisas

Pesquisas que não tiveram a adsorção de fósforo como objetivo principal

Com o intuito de comparar os resultados deste estudo com o trabalho de outros pesquisadores citados na revisão bibliográfica, elaborou-se a tabela 5.3, com as principais informações. Todas essas pesquisas foram realizadas com lodos reais de ETAs e com efluentes reais de ETEs. Com base nas informações apresentadas nos estudos, pode-se calcular os valores de q, todos com base na massa de lodo da ETA aplicada e não na massa de hidróxido metálico, pela falta desta informação. As informações são apresentadas também em um gráfico na Figura 5.10 para melhor comparação.

Tabela 5.3. Comparação de dados de diferentes estudos

Pesquisador	Tipo de coagulante	Adsorvente	Fonte de fósforo	Faixa Ce (mg/L)	q (mg/g)	Escala
Chao (2006)	Sulfato de alumínio	Lodo de ETA	Esgoto tratado	0 a 2,0	5 a 130	Laboratório
Scalizer (2003)	Cloreto férrico	Lodo de ETA	Esgoto bruto	3,5 a 6,0	15 a 45	ETE Piloto
Sena (2011)	Sulfato de alumínio e cloreto férrico	Lodo de ETA	Esgoto bruto	2,0 a 4,5	5 a 75	ETE Piloto
Marguti (2012)	Sulfato férrico	Lodo de ETA	Esgoto bruto	0,2 a 2,2	30 a 400	Real

Figura 5.8. Valores de q para diferentes estudos.

Para uma comparação dos valores de q é necessário atentar-se também ao valor de C_e em conjunto, notando-se que os demais trabalhos contêm valores de q situados em faixas distintas e não apresentam valores com tendências perceptíveis ou bons ajustes à curvas. Observa-se que o estudo de Marguti apresentou ampla faixa de valores de q , atingindo os valores mais altos de q encontrados e para valores de C_e baixos, indicando alta capacidade adsorptiva do lodo nesta situação. Vale ressaltar que os trabalhos apresentam condições muito distintas uns dos outros e não tratava-se de experimentos de ensaios de adsorção em equilíbrio. Ainda, o fato de utilizar diferentes lodos reais de ETAs que podem ter concentrações de hidróxidos metálicos variados durante as próprias pesquisas, conterem em sua composição outros compostos que possam exercer o papel adsorptivo e do efluente contendo fósforo conter outros compostos que competem pelos sítios adsorptivos, há de se esperar grande variabilidade entre os resultados apresentados entre si e quando comparados uns com os outros.

Pesquisas que objetivaram avaliar a adsorção de fósforo

Alguns estudos tiveram seus objetivos na avaliação da adsorção de fósforo e obtenção de isothermas. Assim, a comparação com esses resultados podem ser observadas na Tabela 5.4 juntamente aos valores de Q_{MAX} .

Tabela 5.4. Comparação entre os valores de $Q_{\max}$ de diversas pesquisas

Pesquisador	Tipo de coagulante	Adsorvente	Fonte de fósforo	Faixa Ce (mg/L)	$Q_{\max}$ Langmuir (mg/g)
Maher et al (2015)	Sulfato de alumínio	Lodo de sistema terciário	Esgoto tratado	0 a 1.0	45.1
Babatunde e Zhao (2010)	Sulfato de alumínio	Lodo de ETA real	Água sintética com fosfato	0 a 360	31.9
Gibbons e Gagnon (2011)	Sulfato de alumínio	Lodo de ETA real	Água sintética com fosfato	0 a 1.5	1.11
	Cloreto férrico			0 a 9.6	2.96
Macluf (2021)	Sulfato de alumínio	Hidróxido metálico	Água sintética com fosfato	0 a 7.0	127
	Cloreto Férrico				61
	PAC				164

Com base na Tabela 5.4, nota-se que o presente trabalho apresenta a maior capacidade de adsorção que os demais estudos da literatura. Os resultados de Maher et al (2015), Gibbons e Gagnon (2011) e de Babatunde e Zhao (2010), estão com base na massa total do lodo utilizado e não com base na massa de hidróxido de alumínio como este estudo, o que faria com que os valores de q aumentassem, tendo em vista que a massa de hidróxido de alumínio é uma fração da massa de lodo. O fato dos lodos de ETAs serem reais podem conter compostos diferentes entre si, qualitativamente e quantitativamente. Outro ponto que Maher et al (2015) realizou os estudos em esgoto onde pode haver a concorrência dos sítios do sólido por outros compostos presentes no esgoto e o fósforo presente não ser apenas inorgânico e solúvel, o que diminui a adsorção de fósforo. Babatunde e Zhao (2010) utilizou lodo com longos tempos de formação e por desidratação mecânica, que altera suas condições morfológicas e pode contribuir pela perda de adsorção de fósforo. Os valores de q de Gibbons e Gagnon (2011) são os menores apresentados entre os estudos apresentados e não foi possível justificar o motivo das grandes diferenças.

Na Figura 5.9 podemos comparar as isotermas de Langmuir obtidas no estudo de Maher et al e no presente estudo e verificar que o primeiro admite adsorção de fósforo bem menor. Os resultados de Maher et al estão com base na massa total do lodo utilizado e não com base na massa de hidróxido de alumínio como este estudo, o que faria com que os valores de q de Maher et al aumentassem, tendo em vista que a massa de hidróxido de alumínio é uma fração da massa de lodo. Outro ponto que o estudo de Maher et al foi realizado em esgoto tratado a nível secundário e pode haver a concorrência dos sítios do sólido por outros compostos presentes no esgoto.

Figura 5.9. Comparação com os resultados obtidos por Maher et al (2015).

5.2 Cinética de adsorção

Com o intuito de avaliar o comportamento temporal da adsorção do fósforo pelo lodo, os dados serão analisados para reações de n ordem.

A equação global para cinética química de primeira ordem é apresentada na equação 5.6, onde tem-se que a concentração de fósforo (C_A) diminui proporcionalmente a uma constante K_1 . O desenvolvimento da equação 5.6 gera a equação 5.7. (LEVENSPIEL, 1972).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_1 C_A \quad \text{Equação 5.6}$$

$$C(t) = C_{A,0} e^{-k_1 t} \quad \text{Equação 5.7}$$

A equação 5.8 apresenta a linearização da equação 5.7, com a qual pode-se obter graficamente a constante da reação de primeira ordem K_1 , plotando-se um gráfico de $\ln(C(t)/C_0)$ versus tempo.

$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = -K_1 t \quad \text{Equação 5.8}$$

A equação global para a cinética química de segunda ordem é apresentada na equação 5.9, a concentração de fósforo diminui exponencialmente proporcional a uma constante K_2 , tendo como resultado do seu desenvolvimento algébrico a apresentação da equação 5.10 (AWWA, 1999).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_2 C^2 \quad \text{Equação 5.9}$$

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + K_2 C_0 t} \quad \text{Equação 5.10}$$

A equação 5.11 apresenta a linearização da equação 5.10, com a qual pode-se obter graficamente a constante da reação de segunda ordem K_2 plotando-se um gráfico de $(1/C(t))$ versus tempo.

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + K_2 t \quad \text{Equação 5.11}$$

A equação global para a cinética química de ordem n é apresentada na equação 5.12, a concentração de fósforo diminui exponencialmente proporcional a uma constante K_n tendo como resultado do seu desenvolvimento algébrico a apresentação da equação 5.13 e 5.14 (SNOEYINK & JENKINS, 1980).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_n C^n \quad \text{Equação 5.12}$$

$$\left(\frac{-1}{n-1} \right) \left(\frac{1}{C_t^{n-1}} \right) - \left(\frac{-1}{n-1} \right) \left(\frac{1}{C_0^{n-1}} \right) = K_n t \quad \text{Equação 5.13}$$

$$C(t) = \left(\frac{C_0^{(n-1)}}{(1 + (n-1)C_0^{(n-1)}K_n t)} \right)^{\frac{1}{(n-1)}} \quad \text{Equação 5.14}$$

Com base nas equações apresentadas, foram determinadas as ordens e coeficientes das reações para cada dosagem de hidróxido metálico e apresentadas nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 juntas aos dados experimentais obtidos ao longo do tempo. Os dados com os resultados são apresentados anexos.

Figura 5.10 - Resultados da cinética para diferentes concentrações de hidróxido de alumínio.

Figura 5.11 - Resultados da cinética para diferentes concentrações de hidróxido de ferro.

Figura 5.12 - Resultados da cinética para diferentes concentrações de hidróxido de alumínio - PAC.

Observa-se nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 todas as curvas para cada hidróxido metálico tem comportamento muito semelhantes. Os experimentos foram todos iniciados com concentração inicial de fósforo da ordem de $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ e com dois minutos de reação diminuem drasticamente para outro patamar, mantendo-se praticamente estável ao decorrer dos demais tempos testados. É demonstrado que com 2 minutos de reação, a maior parte da massa de fósforo que será adsorvida durante os 90 minutos de experimento já foi adsorvida. Nota-se também que durante os 90 minutos de teste não ocorreram fenômenos de dessorção do fósforo para a água, com o fósforo mantendo-se ligado ao sólido. Percebe-se também que quanto maior a dosagem de hidróxidos, maior a remoção de fósforo da fase líquida. Para as maiores dosagens de hidróxidos, obtive-se valores menores que $1,0 \text{ mg/L}$ em 2 minutos de reação.

São apresentados na Tabela 5.5 a seguir, os coeficientes, as ordens e os valores de R^2 para cada reação determinada.

Tabela 5.5 - Parâmetros das ordens das reações

Hidróxido metálico	Concentração de hidróxido	Ordem da reação	Kn (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
Sulfato de alumínio	47 mg/L	9	2E-8	0,91
	118 mg/L	5	0,0009	1,00
	235 mg/L	6	0,0092	1,00
Cloreto férrico	470 mg/L	5	0,0689	1,00
	40 mg/L	12	3E-11	0,94
	100 mg/L	10	1E-9	0,99
	200 mg/L	7	0,000006	0,97
PAC	400 mg/L	5	0,02	0,99
	36 mg/L	12	2E-11	0,89
	90 mg/L	7	0,000002	0,98
	180 mg/L	5	0,0004	1,00
	360 mg/L	4	0,02	0,99

Analisando-se a Tabela 5.5, pode-se notar que os ajustes foram muito bons e que as equações apresentam ordem de alto grau, enfatizando a alta velocidade de adsorção de fósforo relacionada anteriormente.

Com o intuito de comparar os resultados para cada hidróxido metálico, são apresentados os valores da concentração de fósforo na fase líquida ao longo do tempo para cada dosagem de hidróxido metálico na Figura 5.13.

Figura 5.13 - Comparação dos dados cinéticos de cada hidróxido metálico.

Analisando-se a Figura 5.13, verifica-se que o LODO-CF apresenta menores remoções de fósforo da fase líquida que os LODO-SA e LODO-PAC, para todas as faixas de dosagens de hidróxidos testados, indo de encontro aos resultados da adsorção em equilíbrio no item 5.1 onde demonstra maior capacidade de adsorção para os hidróxidos de alumínio.

5.3 Análise por MEV

A seguir são apresentadas as imagens obtidas para os diferentes lodos por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, nas Figuras 5.14 até 5.22. As magnitudes de ampliações obtidas são de 2.000 a 100.000 vezes.

Figura 5.14. Imagens do MEV, magnitude 2.000 vezes, LODO - SA.

Figura 5.15. Imagens do MEV, magnitude 20.000 vezes, LODO - SA.

Figura 5.16. Imagens do MEV, magnitude 100.000 vezes, LODO - SA.

Figura 5.17. Imagens do MEV, magnitude 10.000 vezes, LODO - CF.

Figura 5.18. Imagens do MEV, magnitude 2.000 vezes, LODO - CF.

Figura 5.19. Imagens do MEV, magnitude 100.000 vezes, LODO - CF.

Figura 5.20. Imagens do MEV, magnitude 2.000 vezes, LODO - PAC.

Figura 5.21. Imagens do MEV, magnitude 20.000 vezes, LODO - PAC.

Figura 5.22. Imagens do MEV, magnitude 100.000 vezes, LODO - PAC.

Nas Figuras 5.14, 5.17 e 5.20 (ampliação de 2.000 vezes) pode-se averiguar-se que os lodos formados pelos 3 diferentes coagulantes apresentam sólidos bem pequenos, com valores inferiores a 50 μm , com estruturas morfológicas irregulares e distribuídas espacialmente de forma heterogênea. Essas formas morfológicas ajudam a compreender a grande área superficial disponível nos sólidos para a adsorção de fósforo.

Na Figura 5.15 é possível observar no LODO-SA que os sólidos de hidróxido de alumínio em volta da caulinita (estrutura hexagonal e laminar), com tamanhos inferiores, apresentando ter superfície lisa. No entanto quando avaliamos com maior ampliação (Figura 5.16) notamos que os sólidos têm regiões rugosas e menores.

Quando analisamos a estrutura do LODO – CF nas Figuras 5.18, alguns sólidos apresentam diversas fraturas. Na Figura 5.19 pode-se visualizar com maior ampliação que as estruturas são fragmentadas e com superfícies lisas.

O LODO – PAC contem estruturas de diferentes tamanhos, com sólidos pequenos e irregulares em torno dos sólidos maiores, com rugosidade e diferentes níveis, como é possível ver no floco na Figura 5.21 e notar na Figura 5.22, que formam-se escamas.

Assim, percebe-se que as formas irregulares e o arranjo espacial heterogêneo dos sólidos dos lodos, junto às pequenas dimensões, proporcionam grandes áreas

superficiais, variável esta, diretamente proporcional à adsorção. Comparando-se com o tamanho dos poros do carvão ativado, que é um material muito utilizado para adsorção, percebe-se na Figura 5.24 que os lodos têm vãos menores que 1 μm e os poros do carvão ativado tem de 5 a 30 μm .

Figura 5.23. Comparação entre superfícies dos lodos formados com o carvão ativado, através das imagens de MEV, escala 1 μm . a) carvão ativado. Fonte MWH (2012). b) LODO – SA. c) LODO – CF. d) LODO – PAC.

Comparando-se os dados com os resultados de Gibbons e Gagnon (2011), podemos observar na Figura 5.25 que os lodos formados neste estudo são muito menores que os lodos utilizados no trabalho de Gibbons e Gagnon (2011), que pode ser explicado pelo fato dos lodos deste estudo serem recém formados, com estruturas amórficas e não cristalinas.

Figura 5.24. Comparação de lodos formados em diferentes estudos através de imagens de MEV. A) lodo de ETA que utiliza sais de alumínio, escala 400 μm (GIBBONS e GAGNON, 2011). b) lodo de ETA que utiliza sais de ferro, escala 400 μm (GIBBONS e GAGNON, 2011); c) LODO – SA, escala 50 μm. d) LODO – CF escala 50 μm.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- Os hidróxidos metálicos formados a partir dos principais coagulantes utilizados no tratamento de água, como o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o PAC, têm alta capacidade de adsorção de fósforo na forma de ortofosfato solúvel, que é a forma predominante de fósforo nos esgotos domésticos.
- A caulinita, mineral utilizado para a formação do lodo padronizado nos presentes experimentos não apresentou adsorção de fósforo que possa ser considerada e os resultados foram baseados na massa de cada hidróxido metálico;
- Os hidróxidos metálicos formados a partir do sulfato de alumínio e do PAC, embora por processos coagulantes diferentes, mostraram resultados de adsorção muito semelhantes entre si, e ambos mais eficientes que o hidróxido de ferro;
- A adsorção de fósforo através dos hidróxidos de alumínio tem capacidade de atingir eficiências de remoção de fósforo de até 99 %, levando valores iniciais de fósforo de 10 mg/L para 0,1 mg/L, valores exigidos pela legislação brasileira para a preservação ambiental dos recursos d'água;
- Quanto menor o valor de fósforo obtido na fase líquida, menores são os valores de q – capacidade de adsorção de fósforo nos hidróxidos metálicos, característica típica do processo de adsorção. Para comparação, com concentração de fósforo na fase líquida de 1,0 mg/L os valores de q obtidos pela isoterma de Freundlich são de: 75,9 , 25,7 e 75,9 mgP/g para o LODO-SA, LODO-CF e LODO-PAC respectivamente, mostrando uma capacidade de adsorção do hidróxido de alumínio três vezes superior ao hidróxido férrico;
- As isotermas de Freundlich e de Langmuir obtiveram ótimos ajustes e ambas apresentaram resultados muito próximas uma da outra;
- As reações de adsorção de fósforo por todos os hidróxidos metálicos caracterizam-se por ordens altas, onde em torno de 90 % da reação ocorre com 2 minutos, independente das dosagens de hidróxidos aplicados e mantêm-se estável, sem desorção ao longo do tempo;
- A análise por MEV mostrou que todos os lodos a partir de sais metálicos têm dimensões pequenas e irregulares que conferem alta área superficial que podem ser justificadas por serem lodos frescos.

Recomenda-se assim que pesquisas complementares sejam desenvolvidas visando o contínuo entendimento dos fenômenos que regem a adsorção de fósforo por lodos de estações de tratamento de água avaliando:

- O comportamento da adsorção de fósforo perante o envelhecimento dos diferentes lodos, uma vez que este experimento foi realizado apenas com lodos frescos, recém-produzidos;
- A influência de diferentes polímeros na capacidade de adsorção de fósforo dos lodos, tendo em vista que o uso de polímeros no tratamento de água é prática recorrente;
- O processo de adsorção, tendo como matriz de fósforo o esgoto doméstico, onde outros compostos competem simultaneamente com o fósforo pelo processo de adsorção;
- A utilização de lodos de tratamento de água em escala real, produzidos por diferentes coagulantes.

Sobre outra ótica, de um panorama geral sobre o reaproveitamento de resíduos, como neste caso o lodo, recomenda-se ainda algumas frentes de pesquisas direcionadas para:

- A avaliação geográfica e técnico-operacional da integração entre ETAs e ETEs para o reaproveitamento do lodo da ETA na ETE, tendo em vista que diversas pesquisas já tem demonstrado o sucesso desta aplicação junto de seus benefícios;
- A concepção de novos projetos de ETEs com processos unitários para a remoção de fósforo utilizando os lodos de ETAs, incluindo a comparação dos custos de implantação e de operação com os processos convencionais de remoção de fósforo;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELIM, S. C. M. Estudo em escala real da disposição de resíduo de decantador de ETA em lagoa de estabilização de esgoto. Goiânia, 2015. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Goiás.

ALÉM SOBRINHO, P. Contribuição ao estudo de remoção biológica de fósforo em excesso, de esgoto sanitário, por modificação do processo de lodos ativados. São Paulo, 1991. 2v. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA, WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION – WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23^a ed. Washington, D.C., USA, 2017.

AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Water quality and treatment a handbook of community water supplies. 5th ed. New York, McGraw-Hill, c1999. 1v.

BABATUNDE, A.O.; ZHAO, Y.Q. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. University College Dublin, Dublin, Ireland. Journal of Hazardous Materials 184 (2010) 746–752

CHAO, I. R. S. Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água. São Paulo, 2006. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>
Acesso em: 26/06/2017.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de limnologia. 2^a. ed. Rio de Janeiro, 1998, Interciência 602 p.

GIBBONS, M. K.; GAGNON, G.A. (a) Understanding removal of phosphate or arsenate onto water treatment residual solids. Dalhousie University, Nova Scotia, Canada. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1916–1923

GIBBONS M. K., MORTULA M. and GAGNON, G A. (b) Phosphorus adsorption on water treatment residual solids. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. 58.1 (2009)

GUALABERTO, F. F. Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante. São Paulo, 2009. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

HAANDEL; MARAIS. (1999). O comportamento do sistema de lodo ativado – Teoria e aplicação para projeto e operação. Ed ABES Campina Grande – Universidade Federal da Paraíba 448 p.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTATÍSTICA. Diretoria de Pesquisas, Departamento de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000, Rio de Janeiro, 2002.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. 2^o ed. New York, NY, 1972.

MARGUTI, A. L. Efeito do recebimento de lodos oriundos de estações de tratamento de água nos processos de tratamento de esgotos por lodos ativados convencional São Paulo, 2012. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

MAHER, C. Neethling, J. B., Murthy, S. Pagilla, K. Kinetics and capacities of phosphorus sorption to tertiary stage wastewater alum solids, and process implications for achieving lowlevel phosphorus effluents. Department of Civil, Architectural, and Environmental Engineering, Chicago, IL, USA. *Water Research* 85 (2015) 226 – 234.

MULKERRINS, D.; DOBSON, A.D.W.; COLLERAN, E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewater. *Environment International*, v. 30, p. 249-259, 2004.

MWH. *Water treatment: principles and design*. – 3rd ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. 2012. 1v.

PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PEREIRA, V. E. Disposição de lodo adensado de ETA em ETE com tratamento primário quimicamente assistido. Campinas, 2011. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade de Campinas.

PROSAB - Programa de Pesquisas em Saneamento Básico. Nutrientes de esgoto sanitários: utilização e remoção. Instituições Participantes: EPUSP, UFCE, UFCG, UFMG, UFRGS, UFRN, UFPE, UFRGS/ IPH, UFPA, UNICAMP. Editora ABES. Fortaleza, 2009.

QUEVEDO, C. M. G.; PIVELLI, R. P.; PAGANINI, W. S. Influence of the detergent formulation on the concentration of phosphorus in the sewage inflows to the WWTPs: the Brazilian experience. Escola de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, SP. Environmental Technology Vol. 39 (2018), n. 10, 1260–1270.

RICHTER, C. A. Tratamento de lodos de estações de tratamento de água, Ed. Edgard Blucher Ltda., S. Paulo (2001).

SCALIZE, P. S. Disposição de resíduos gerados nas estações de tratamento de água em estações de tratamento de esgoto. São Carlos, 2003. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SENA, H. C.. Recebimento de lodo de ETA em ETE por lodo ativado operando com mídia plástica no tanque de aeração (MBBR). 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. doi:10.11606/T.3.2011.tde-31082011-161023. Acesso em: 2017-07-02.

SNOEYINK, V. L. e JENKINS, D.. Water Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980.

SUNDEFELD JR, G. C. Efeitos do recebimento do lodo da Estação de Tratamento de Água pelo sistema de tratamento de esgoto por lodo ativado em bateladas e aeração prolongada no município de Juquitiba – SP. São Paulo, 2007. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Reference Document – Municipal nutrient removal technologies, Michigan and Virginia, EUA, 2008.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Advanced Wastewater Treatment for Achieve Low Concentration of Phosphorus, Office of Water and Wastesheds, Region 10, EUA, Abril de 2007.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4^a. ed. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. 452 p.

WAEKENS, E. B. e FERREIRA FILHO, S.S. Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante uso do cloreto de polialumínio e sua disposição em estações de tratamento de esgotos. Engenharia Sanitária Ambiental, v.14 n.3, pág. 317-326. Artigo técnico. Trimestre Jul/Set 2009.

WANG, C. et al. Effect of low molecular weight organic acids on phosphorus adsorption by ferric-alum water treatment residuals. Beijing Normal University, Beijing, PR China. Journal of Hazardous Materials 203–204 (2011) 145–150.

ANEXO 01. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Tabela A 1. Ensaio de adsorção em equilíbrio para sulfato de alumínio – 7 dias

N	Concentração de lodo (mg/L)	SST lodo (mg/L)	Hidroxido no lodo (mg/L)	Caolinita no lodo (mg/L)	Concentração de hidróxido (mg/L)	P inicial (mgP/L)	P final (mgP/L)	Eficiência remoção (%)	q (mg/g)
0	-	-	-	-	0	10,15	10,15	-	-
1	20	3400	1600	1800	9	10,15	8,27	18,5	199,3
2	40	3400	1600	1800	19	10,15	7,45	26,6	143,7
3	60	3400	1600	1800	28	10,15	6,47	36,3	130,5
4	80	3400	1600	1800	38	10,15	5,85	42,4	114,4
5	100	3400	1600	1800	47	10,15	5,08	50,0	107,9
6	150	3400	1600	1800	71	10,15	3,34	67,1	96,6
7	250	3400	1600	1800	118	10,15	0,83	91,8	79,3
8	500	3400	1600	1800	235	10,15	0,10	99,0	42,8
9	750	3400	1600	1800	353	10,15	< 0,10	99,0	28,5
10	1000	3400	1600	1800	470	10,15	< 0,10	99,0	21,4

Tabela A 2. Ensaio de adsorção em equilíbrio para cloreto férrico – 7 dias

N	Concentração de lodo (mg/L)	SST lodo (mg/L)	Hidroxido no lodo (mg/L)	Caolinita no lodo (mg/L)	Concentração de hidróxido (mg/L)	P inicial (mgP/L)	P final (mgP/L)	Eficiência remoção (%)	q (mg/g)
0	-	-	-	-	0	10,38	-	-	-
1	20	6400	2500	3900	7,8	10,38	9,10	12,3	164,30
2	40	6400	2500	3900	15,6	10,38	9,21	11,3	75,00
3	60	6400	2500	3900	23,4	10,38	8,31	19,9	88,41
4	80	6400	2500	3900	31,2	10,38	8,35	19,6	65,20
5	100	6400	2500	3900	39,0	10,38	7,86	24,3	64,68
6	150	6400	2500	3900	58,5	10,38	7,26	30,1	53,38
7	250	6400	2500	3900	97,5	10,38	5,55	46,5	49,55
8	500	6400	2500	3900	195,0	10,38	2,96	71,5	38,07
9	750	6400	2500	3900	292,5	10,38	1,45	86,1	30,54
10	1000	6400	2500	3900	390,0	10,38	0,86	91,7	24,41

Tabela A 3. Ensaio de adsorção em equilíbrio para PAC – 7 dias

N	Concentração de lodo (mg/L)	SST lodo (mg/L)	Hidroxido no lodo (mg/L)	Caolinita no lodo (mg/L)	Concentração de hidróxido (mg/L)	P inicial (mgP/L)	P final (mgP/L)	Ce/Co	Eficiência (%)	q (mg/g)
0	-	-	-	-	0	11,01	-	1,00	-	-
1	20	2300	700	1600	6	11,01	8,56	0,78	22,3	408,78
2	40	2300	700	1600	12	11,01	7,76	0,70	29,6	271,44
3	60	2300	700	1600	18	11,01	7,84	0,71	28,8	176,07
4	80	2300	700	1600	24	11,01	7,03	0,64	36,2	166,01
5	100	2300	700	1600	30	11,01	6,78	0,62	38,5	141,29
6	150	2300	700	1600	45	11,01	5,25	0,48	52,4	128,16
7	250	2300	700	1600	75	11,01	3,72	0,34	66,2	97,26
8	500	2300	700	1600	150	11,01	1,32	0,12	88,0	64,61
9	750	2300	700	1600	225	11,01	0,11	0,01	99,0	48,47
10	1000	2300	700	1600	300	11,01	0,10	0,01	99,1	36,38

Tabela A 4. Ensaio cinético de adsorção para sulfato de alumínio.

N	Dosagem de lodo (mg/L)	SST lodo (mg/L)	% hidróxido no lodo	Dosagem de hidróxido (mg/L)	P inicial (mgP/L)	Tempo (min)	P final (mgP/L)	Eficiência (%)	q (mg/g)
T0	-	-	-	-	10,15	0	-	-	0
1-T1	100	3370	47%	47	10,15	2	5,32	47,6	102,7
1-T2	100	3370	47%	47	10,15	12	4,89	51,8	111,9
1-T3	100	3370	47%	47	10,15	30	4,45	56,1	121,1
1-T4	100	3370	47%	47	10,15	60	5,03	50,5	109,0
1-T5	100	3370	47%	47	10,15	90			
2-T1	250	3370	47%	118	10,15	2	2,95	70,9	61,0
2-T2	250	3370	47%	118	10,15	12	2,30	77,3	66,5
2-T3	250	3370	47%	118	10,15	30	1,89	81,4	70,0
2-T4	250	3370	47%	118	10,15	60	1,74	82,8	71,2
2-T5	250	3370	47%	118	10,15	90	1,29	87,3	75,1
3-T1	500	3370	47%	235	10,15	2	1,38	86,4	37,3
3-T2	500	3370	47%	235	10,15	12	1,01	90,1	38,9
3-T3	500	3370	47%	235	10,15	30	0,87	91,5	39,5
3-T4	500	3370	47%	235	10,15	60	0,89	91,2	39,4
3-T5	500	3370	47%	235	10,15	90	0,73	92,8	40,1
4-T1	1000	3370	47%	470	10,15	2	0,83	91,8	19,8
4-T2	1000	3370	47%	470	10,15	12	0,76	92,5	20,0
4-T3	1000	3370	47%	470	10,15	30	0,71	93,0	20,1
4-T4	1000	3370	47%	470	10,15	60	0,44	95,6	20,6
4-T5	1000	3370	47%	470	10,15	90	0,47	95,4	20,6

Tabela A 5. Ensaio cinético de adsorção para cloreto férrico

N	Dosagem de lodo (mg/L)	SST lodo (mg/L)	% hidróxido no lodo	Dosagem de hidróxido (mg/L)	P inicial (mgP/L)	Tempo (min)	P final (mgP/L)	Eficiência (%)	q (mg/g)
T0	-	-	-	-	11,08	0	-	-	-
1-T1	100	6200	40%	40	11,08	2	6,64	40,1	111,0
1-T2	100	6200	40%	40	11,08	12	5,70	48,6	134,5
1-T3	100	6200	40%	40	11,08	30	5,19	53,2	147,2
1-T4	100	6200	40%	40	11,08	60	6,19	44,1	122,2
1-T5	100	6200	40%	40	11,08	90	6,02	45,6	126,4
2-T1	250	6200	40%	100	11,08	2	5,87	47,0	52,0
2-T2	250	6200	40%	100	11,08	12	5,75	48,1	53,3
2-T3	250	6200	40%	100	11,08	30	5,53	50,0	55,4
2-T4	250	6200	40%	100	11,08	60	5,78	47,8	53,0
2-T5	250	6200	40%	100	11,08	90	5,39	51,4	56,9
3-T1	500	6200	40%	200	11,08	2	3,81	65,6	36,3
3-T2	500	6200	40%	200	11,08	12	3,48	68,6	38,0
3-T3	500	6200	40%	200	11,08	30	3,55	68,0	37,7
3-T4	500	6200	40%	200	11,08	60	2,97	73,2	40,5
3-T5	500	6200	40%	200	11,08	90	2,75	75,1	41,6
4-T1	1000	6200	40%	400	11,08	2	2,03	81,7	22,6
4-T2	1000	6200	40%	400	11,08	12	1,16	89,6	24,8
4-T3	1000	6200	40%	400	11,08	30	0,93	91,6	25,4
4-T4	1000	6200	40%	400	11,08	60	0,99	91,0	25,2
4-T5	1000	6200	40%	400	11,08	90	1,29	88,4	24,5

Tabela A 6. Ensaio cinético de adsorção para PAC

N	Dosagem de lodo (mg/L)	SST lodo (mg/L)	% hidróxido no lodo	Dosagem de hidróxido (mg/L)	P inicial (mgP/L)	Tempo (min)	P final (mgP/L)	Eficiência (%)	q (mg/g)
T0	-	-	-	-	10,47	0	-	-	-
1-T1	100	2450	36%	36	10,47	2	7,04	32,8	95,2
1-T2	100	2450	36%	36	10,47	12	5,88	43,9	127,6
1-T3	100	2450	36%	36	10,47	30	6,66	36,4	105,8
1-T4	100	2450	36%	36	10,47	60	4,15	60,4	175,6
1-T5	100	2450	36%	36	10,47	90	7,24	30,8	89,6
2-T1	250	2450	36%	90	10,47	2	5,05	51,8	60,2
2-T2	250	2450	36%	90	10,47	12	4,33	58,7	68,3
2-T3	250	2450	36%	90	10,47	30	4,43	57,7	67,1
2-T4	250	2450	36%	90	10,47	60	4,14	60,4	70,3
2-T5	250	2450	36%	90	10,47	90	4,62	55,8	65,0
3-T1	500	2450	36%	180	10,47	2	3,90	62,7	36,5
3-T2	500	2450	36%	180	10,47	12	3,06	70,7	41,1
3-T3	500	2450	36%	180	10,47	30	2,22	78,8	45,8
3-T4	500	2450	36%	180	10,47	60	1,73	83,4	48,5
3-T5	500	2450	36%	180	10,47	90	1,62	84,5	49,2
4-T1	1000	2450	36%	360	10,47	2	2,14	79,5	23,1
4-T2	1000	2450	36%	360	10,47	12	1,65	84,3	24,5
4-T3	1000	2450	36%	360	10,47	30	0,62	94,1	27,4
4-T4	1000	2450	36%	360	10,47	60	0,41	96,1	27,9
4-T5	1000	2450	36%	360	10,47	90	0,13	98,8	28,7