IARA REGINA SOARES CHAO

REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE
ESGOTOS UTILIZANDO LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

São Paulo

2006

IARA REGINA SOARES CHAO

REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES DE ESTAÇÕES
DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTOS
UTILIZANDO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
ÁGUA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia.

Orientadora: Profa. Dra. Dione Mari Morita

São Paulo

2006

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

São Paulo, de novembro de 2006.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Chao, Iara Regina Soares

Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água / I.R.S. Chao. -- São Paulo, 2006.

160 p.

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

1. Estações de tratamento de água 2. Lodo 3. Remoção de fósforo 4. Estações de tratamento de esgoto I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II. t.

*Aos meus pais Joaquim e Neli, ao meu
marido George e minha filha Meily,
que souberam compreender minha
ausência em tantos momentos
importantes de nossas vidas.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e à vida pela possibilidade de realização deste trabalho.

A Profa. Dione, pela sua amizade e dedicação em todos os momentos.

Ao amigo Thadeu, pelo auxílio na investigação experimental e apoio espiritual.

Aos amigos Fernanda e Mauro por terem ficado tantas vezes com a minha filha para eu estudar;

Aos meus cunhados Nina e Pedro por todo o apoio recebido nestes anos;

Aos amigos Patrícia e Kevin, Solange, Eduardo, Daniel e Cínthia que mesmo a distância sempre me apoiaram com seu carinho e amizade;

Aos meus irmãos Ivam e Altivo, meus sobrinhos Alexandre, Débora e Jairo e meus cunhados Alan, Laise, Sandra e Ana, pela amizade acima dos laços familiares;

Aos colegas da Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – Sabesp, em especial as gerentes Ivana Wuo Pereira e Ana Lúcia Silva que possibilitaram a conclusão deste trabalho, aos colegas da Divisão de Qualidade - TCCQ, ao pessoal da ETA Alto Cotia; Sheila Guzzo, Edílson, José Nali e Carla e ao pessoal do laboratório da ETE Barueri; Encarregado Francisco, João Paulo, Marco Benzatti, Sérgio, Benedito, Almiro e Cícero que me ajudaram na realização dos ensaios físico-químicos;

A todos os colegas e funcionários da Escola Politécnica da USP com quem convivi;

Ao meu marido George e minha filha Meily, companheiros de muitas existências;

E por último quero expressar toda minha gratidão e amor a minha mãe Neli, por todo o carinho recebido, por toda dedicação e amor incondicional.

RESUMO

O fósforo é apontado como o principal responsável pelo enriquecimento nutricional de mananciais de abastecimento público, desencadeando por meio do fenômeno de eutrofização, a floração de grupos algais tóxicos e, portanto a sua remoção passa a ter grande significado para a saúde pública e para o meio ambiente. O presente trabalho foi desenvolvido com os objetivos de: avaliar a eficiência de remoção de fósforo do efluente de um sistema convencional de lodos ativados (Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri) pelo lodo de uma estação de tratamento de água, que utiliza sulfato de alumínio como coagulante (Estação de Tratamento de Água do Alto Cotia) e verificar a influência das seguintes variáveis nesta remoção: tempo de permanência do lodo no decantador, dosagem de lodo, potencial zeta, teor de matéria orgânica no lodo, pH da mistura lodo/efluente e uso de polímero na coagulação/floculação da água bruta. Para o desenvolvimento prático da pesquisa, foram realizados ensaios de jarros, variando as condições operacionais, de tal forma a averiguar o efeito das variáveis mencionadas anteriormente na remoção do fósforo. Observou-se que esta remoção era dependente do pH; da dosagem de lodo; do tempo de permanência do mesmo no decantador; do tempo de mistura e da presença de polímero. Independia do potencial zeta e do tempo de sedimentação. A máxima remoção obtida foi de 100% (concentração inicial de 2,9 mg P/L), em pH de 4,5, com dosagem de 37 mg lodo/L, tempo de mistura de 15 minutos a 40 s⁻¹ de gradiente, tempo de sedimentação de 30 minutos, tempo de permanência do lodo no decantador de 80 dias, sem polímero. Nestas condições, a concentração de fósforo do efluente tratado foi de 0,01mg P/L. Os resultados obtidos no presente trabalho sinalizam uma alternativa tecnológica, que pode vir a ser utilizada em projetos sustentáveis, em que as estações de tratamento de esgotos e estações de tratamento de água sejam planejadas de forma integrada, considerando o reaproveitamento e encaminhamento do lodo de ETA como insumo a ser utilizado no fim do processo de tratamento de esgotos para remoção de fósforo do efluente final, em consonância com os conceitos de produção mais limpa na busca da qualidade.

ABSTRACT

Phosphorus is considered as the main responsible for the nutritional enrichment of reservoirs of public drinking water supplies, because eutrophication process has resulted in toxic algae blooms, and therefore its removal has a great significance since these toxins represent a public health risk and environment. The aim of this research work was to evaluate the efficiency of removal of phosphate from activated sludge process (Barueri Wastewater Treatment Plant) by sludge from water treatment plant that uses aluminum sulfate as coagulant (WTP Alto Cotia) and verify the influence of following operational parameters in this removal: aging of sludge, sludge dose, zeta potential, mixing time, sedimentation time, concentration of organic matter, pH and use of polymer in coagulation/flocculation process. For the experimental research, the jar tests were operated with different conditions. The removal of phosphate was dependent of pH, sludge dose, aging of sludge, mixing time and presence of polymer. It was independent of zeta potential and sedimentation time. It was verified that maximum efficiency of phosphate removal was around 100% (initial concentration = 2,9 mgP/L), in pH 4,5 with the use of 37 mg of sludge from Alto Cotia Water Treatment Plant per liter of effluent from Barueri Wastewater Treatment Plant, with a mixing time of 15 minutes at 40 s^{-1} , 30 minutes for sedimentation time, 80 days for aging of sludge, without polymer. Under these conditions it was obtained phosphate concentrations around 0,01mgP/L. Results obtained in this research work show a technological alternative, that can be used in projects, that sewage and water treatment plants can be planned together, considering the reuse and forwarding the water treatment plant sludge as beneficial use in the end of the sewage treatment process for the phosphorus removal, in consonance with concepts of a cleaner production practices in Environmental Management Systems.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INDICE	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1 Principais Fontes de Fósforo	6
3.2 Especiação do Fósforo em Meio Aquático	8
3.3 Consequências da Eutrofização	9
3.4 Legislação Ambiental Sobre o Controle de Fósforo nas Águas	13
3.4.1 Portaria Ms Nº518 de 25/03/2004	14
3.4.2 Resolução Conama Nº 357, de 17/03/ 2005	14
3.4.3 Resolução Conama Nº 359, de 29/04/ 2005	16
3.4.4 Padrões Estaduais Brasileiros para Emissão de Fósforo	16
3.4.4.1 Lei Nº 997 do Estado de São Paulo de 31/05/1976 e Decreto Estadual Nº 8.468 – de 08/09/1976.	16
3.4.4.2 Lei Nº 5.793 do Estado de Santa Catarina de 15/10/1980 e Decreto Nº 14.250 de 05/06/1981	17
3.4.4.3 Lei Nº 9.860 do Estado do Pernambuco de 12/08/1986.	17
3.4.5 Padrões Internacionais de Emissão	18
3.5 Situação da RMSP quanto a Eutrofização	20

3.6 Principais Formas de Remoção de Fósforo	27
3.6.1 Remoção biológica	27
3.6.2 Remoção por processos físico-químicos	28
3.7 Características do Processo de Adsorção	30
3.7.1 Carga Superficial e Dupla Camada Elétrica	31
3.7.1.1 Forças Eletrostáticas	34
3.7.1.1.1 Ionização de Grupos Carboxílicos, Sulfonados, Silanólicos	
Entre Outros Presentes na Superfície da Partícula	37
3.7.1.1.2 Imperfeições da Estrutura Cristalina da Partícula	37
3.7.1.2 Conceituação das Forças de Van der Waals	38
3.7.1.2.1 Conceituação do Potencial Zeta	42
3.7.1.2.2 Conceituação do Ponto de Carga Zero (Pcz)	43
3.7.1.3 Conceituação de Adsorção Mútua	45
3.7.1.4 Conceituação de Reações e Hidratação	46
3.7.2 Química dos Óxidos Hidróxidos na Interface Sólido- Líquido	47
3.7.2.1 Equilíbrio Ácido – Base	47
3.7.2.2 Formação de Complexos Superficiais com Íons Metálicos	48
3.7.2.3 Troca de Ligantes com Ânions e Ácidos Fracos	
– Grupos Funcionais OH – e OH ₂ ⁺	49
3.7.2.4 Formação de Complexos Ternários	49
3.8 O Potencial de Remoção de Fósforo com Lodos de ETAs	50
3.8.1 Utilização do Lodo de ETA como medida de controle de eutrofização	
em áreas agropastoris	50
3.8.2 Utilização do Lodo de ETA na Recuperação de Áreas Degradadas como substitutivo	
de Solos e/ou material de cobertura em obras de engenharia	52
3.8.3 Utilização do Lodo de ETA para melhoria do crescimento de plantas	53
3.8.4 Remoção de Fósforo por disposição do Lodo de ETA no Tratamento de Esgotos	56

4 – MATERIAL E MÉTODOS	58
4.1 Planejamento da pesquisa	58
4.2 Caracterização das unidades de tratamento estudadas	58
4.2.1 Características da ETE Barueri	59
4.2.1.1.1 Síntese do Processo de Tratamento da Fase Líquida	59
4.2.1.1.2 Síntese do Processo de Tratamento da Fase Sólida	59
4.2.2 Características da ETA Alto Cotia	61
4.2.2.1 Breve Histórico da Bacia	61
4.2.2.2 Descrição da ETA Cotia	63
4.2.2.2.1 Dosagens de Sulfato de Alumínio	66
4.3 Características da Água Bruta	67
4.4 Coleta, Preservação e Caracterização das Amostras do Lodo Gerado na ETA Alto Cotia	68
4.4.1 Caracterização Físico-Química	68
4.4.2 Caracterização Mineralógica	70
4.5 Coleta, Preservação e Caracterização das Amostras de Efluente Final	71
4.6 Teores de Fósforo do Lodo da ETA do Alto Cotia	74
4.7 Variáveis Intervenientes na remoção de fósforo pelo lodo de ETA e Influência do Potencial Zeta	74
4.7.1 Influência das Cargas Elétricas das Partículas do Lodo da ETA na Remoção de Fósforo	74
4.7.2 Influência do Tempo de Permanência do Lodo nos Decantadores da ETA sobre a Remoção de Fósforo	76
4.7.3 Influência do pH e do Tempo de Sed na Remoção de Fósforo	77
4.7.4 Influência do pH e da Dosagem de Lodo na Remoção de Fósforo	77
4.7.5 Influência do pH e do uso de Polímero na Coagulação/Floculação da Água Bruta na Remoção de Fósforo	77
4.7.6 – Influência da Matéria Orgânica na Remoção de Fósforo	78

5. RESULTADOS	79
5.1 Características da água bruta	79
5.2 – Características do Lodo Gerado na ETA -Alto Cotia	85
5.3 – Caracterização das Amostras de Efluente Final	89
5.4 – Investigação de Ocorrência de Adsorção de Fósforo da Água Bruta Pelo Lodo Sedimentado nos Decantadores da Estação de Tratamento de Água	91
5.4.1 Procedimento de Lavagem dos Decantadores	91
5.4.2 Teor de fósforo do lodo da ETA Alto Cotia	92
5.5 - Variáveis Intervenientes Na Remoção de Fósforo do Efluente da ETE pelo Lodo da ETA	93
5.5.1 Influência do Tempo de Permanência do Lodo no Decantador	94
5.5.2 Influência dos Tempos de Mistura e de Sedimentação	96
5.5.3 Influência da Dosagem de Lodo	99
5.5.4 Influência do Uso de Polímero Na Coagulação/Floculação da Água Bruta	101
5.5.5 Influência do pH e das cargas elétricas das partículas de lodo	104
5.5.6 Influência da Matéria Orgânica na Adsorção de Fósforo	107
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	109
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXO I - ENSAIOS DE ADSORÇÃO POR TESTE DE JARROS	125
ANEXO II – ENSAIOS DE POTENCIAL ZETA	144
ANEXO III – DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE LODO DA ETA	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 3 – 1	Fotografia Aérea da represa Billings Braço do Rio Grande	10
Figura 3 – 2	Distribuição do potencial elétrico (ψ) na região da dupla camada	33
Figura 3 – 3	Hidroxilação da superfície dos minerais _ cargas dependentes de pH	38
Figura 3 – 4	Interação dipolo-dipolo	40
Figura 3 – 5	Dipolo-dipolo induzido	41
Figura 3 – 6	Representação esquemática das forças de dispersão	42
Figura 3 – 7	Estruturas de polímeros lineares e ramificadas	45
Figura 3 – 8	Representação esquemática das pontes de hidrogênio	47
Figura 3 – 9	Formação de complexos como uma função do pH	48
Figura 4 – 1	Fotografia da vista aérea da ETE Barueri	63
Figura 4 – 2	Fluxograma esquemático da ETE Barueri	64
Figura 4 – 3	Fotografia a montante da Barragem das Graças	65
Figura 4 – 4	Fotografia da vista aérea da ETA Alto Cotia	67
Figura 4 – 5	Corte esquemático da ETA Alto Cotia	68
Figura 4 – 6	Fotografia da Limpeza Manual de um decantador da ETA alto Cotia	69
Figura 4 – 7	Fotografia do coletor de lodo	73
Figura 4 – 8	Desenho esquemático dos pontos de amostragem da ETE Barueri	76
Figura 4 – 9	Fotografia do equipamento de <i>jar test</i> durante experimento	79
Figura 5 - 1	Teor de fósforo em função do tempo de permanência nos decantadores	92
Figura 5 - 2	Influência do tempo de perm. do lodo em diferentes valores de pH	95
Figura 5 – 3	Influência do pH em relação ao tempo de sedimentação Serie 1	97
Figura 5 – 4	Influência do pH em relação ao tempo de sedimentação Serie 2	98
Figura 5 – 5	Influência do Tempo de mistura	99
Figura 5 – 6	Influência da dosagem do lodo	100
Figura 5 – 7	Influência do polímero	103
Figura 5 - 8	Formação de complexos superficiais como uma função do pH.	105
Figura 5 – 9	Comportamento das cargas elétricas – ensaio numero 9	105
Figura 5 - 10	Comportamento das cargas elétricas– ensaio numero 10	106
Figura 5 - 11	Comportamento das cargas elétricas – ensaio numero 30	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3 - 1	Especiação do Fósforo em meio aquoso em função do pH	09
Tabela 3 - 2	Parâmetros de Controle de Eutrofização	18
Tabela 3 - 3	Padrões Internacionais de Lançamento de Fósforo	21
Tabela 3 - 4	Monitoramento dos parâmetros que compõem o IET	
UGRHI – 06 –	Bacia do Alto Tiete	23
Tabela 3 - 5	Monitoramento dos parâmetros que compõem o IET	
UGRHI – 10 –	Bacia do Médio Tietê	26
Tabela 3 - 6	Comparação entre Adsorção Física e Química	35
Tabela 3 - 7	Coeficientes a e b da equação de van der Waals para alguns gases	39
Tabela 3 - 8	Valores de PCZ por ligações ou dissociações de prótons	43
Tabela 3 - 9	Propriedades físico-químicas de lodos e solos adequados ao crescimento de plantas	55
Tabela 3 - 10	Características do afluente de lagoas aeradas e do efluente de lagoas de sedimentação, com e sem dosagem de lodo de ETA	58
Tabela 4 - 1	Síntese do consumo médio de produtos químicos utilizado na ETA	70
Tabela 4 - 2	Métodos analíticos utilizados para caracterização do efluente da ETE	72
Tabela 4 - 3	Métodos analíticos utilizados para caracterização do lodo da ETA	75
Tabela 5 - 1	Resultado de qualidade das águas do sistema Alto Cotia	82
Tabela 5 - 2	Características físico químicas do lodo da ETA Alto Cotia	86
Tabela 5.- 3	Características físico-químicas de dois lodos da ETA Alto Cotia	88
Tabela 5.- 4	Eficiência de remoção de fósforo total na ETE Barueri	89
Tabela 5.- 5	Eficiência de remoção de DBO na ETE Barueri	89
Tabela 5 - 6	Composição dos esgotos afluente e tratados da ETE Barueri	90
Tabela 5.- 7	Datas das limpezas dos decantadores da ETA Alto Cotia	91
Tabela 5 - 8	Identificação dos melhores valores de pH	104
Tabela 5.- 9	Porcentagem de matéria orgânica em lodos da ETA	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Pernambuco
CTC	Capacidade de troca de cátions
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IET	Índice de Estado Trófico
MATC	Divisão de Operação e Manutenção do Alto Cotia da Sabesp
MTTB	Divisão de Operação e Manutenção da ETE Barueri da Sabesp
MTTI	Divisão de Interceptação e Manutenção Oeste da Sabesp
OD	Oxigênio dissolvido
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
Sól. Sed.	Sólidos Sedimentáveis
ST	Sólidos Totais
SF	Sólidos Fixos
SV	Sólidos Voláteis
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSF	Sólidos em Suspensão Fixos
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
TCCQ	Divisão de Controle de Qualidade da Sabesp
USP	Universidade de São Paulo
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

1. INTRODUÇÃO

O crescimento desordenado da maioria das cidades brasileiras, em particular dos municípios que compõem as regiões metropolitanas, gerou um acentuado desequilíbrio ambiental, e mais especificamente, uma multiplicidade de impactos nos recursos hídricos, devido ao lançamento indiscriminado de poluentes ao longo das décadas.

Recentemente, o homem vem tomando consciência dos efeitos que o crescimento desordenado traz e de sua interferência negativa na sustentabilidade do planeta. Nesse cenário, profissionais da área tecnológica têm o privilégio de estar presenciando todas essas mudanças como partícipes e agentes de transformação nas novas formas de relação entre os seres humanos e destes com o ambiente.

A pergunta que se faz é: qual é o papel dos profissionais da área tecnológica no projeto e construção de ambientes sustentáveis? No que concerne aos sistemas de saneamento básico, há muito para ser feito e revisto.

No caso específico da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), onde a maioria dos seus mananciais encontra-se deteriorado, além do enfrentamento de inúmeros problemas econômicos em função da escassez de água, agrava-se o fato de que as estações de tratamento de esgotos não foram projetadas para remoção de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, nem mesmo aquelas que lançam à montante de outras captações ou em área de proteção de mananciais.

Ressalta-se o distanciamento existente entre as várias esferas do poder público, dificultando ainda mais as ações efetivas para o controle e recuperação dos recursos hídricos. Mesmo com todos os avanços conseguidos com a Lei nº 9.433/97 (BRASIL, 1997), raríssimas são as bacias hidrográficas que têm legislação sobre a necessidade de limitação de cargas de fósforo, o que tem agravado a situação dos principais mananciais de abastecimento público de água.

Além disso, verifica-se que as próprias companhias de saneamento básico, se por um lado, cobram do poder público e da população o comprometimento com a preservação do meio

ambiente e dos mananciais de abastecimento de água, por outro, ainda consideram prática comum lançar efluentes finais com altas concentrações de nutrientes e toneladas de lodos provenientes do tratamento de água “in natura” no corpo receptor mais próximo, independentemente dos impactos ambientais decorrentes desta prática.

Para agravar a situação, as estruturas físicas existentes nos sistemas de tratamento de água remontam ao início do século na maior parte das grandes estações: sistemas de decantação sem mecanismos de separação de lodo, de lavagens de filtros em circuitos abertos, remoção manual de lodo e em função disso, altos tempos de descarte, alto grau de desperdício de água tratada durante a retirada do lodo, pois nesse processo, toda a água potável que se encontra nos decantadores, é descartada durante a limpeza.

No Estado de São Paulo, segundo a SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, na RMSP, das 08 estações de tratamento de água (ETAs) que compõem o Sistema Adutor Metropolitano, todas descartam em rios e córregos, os lodos gerados no processo de tratamento de água, contribuindo para o agravamento da qualidade dos mananciais de abastecimento.

Esse cenário retrata bem o descomprometimento do poder público com as questões ambientais. Não há dúvidas de que a sustentabilidade das regiões metropolitanas esteja diretamente vinculada com a garantia e manutenção de fontes de água, pois o desenvolvimento econômico, a produção agrícola e todas as atividades humanas dependem da disponibilidade hídrica e do acesso à água de qualidade adequada. Assim, o desenvolvimento sustentável, o grande desafio destes tempos, vem como a única possibilidade de se resolverem os conflitos metropolitanos.

A crescente eutrofização dos recursos hídricos e a conseqüente deterioração da qualidade de água dos mananciais têm exigido o comprometimento de todos os atores envolvidos, e cabe aos profissionais que interferem no espaço físico, o compromisso ético de questionar a direção que se está seguindo, propor sugestões, delinear e projetar possíveis novos caminhos.

Esta pesquisa levanta algumas questões referentes à forma de gerenciar os sistemas de saneamento e reforça a importância da visão sistêmica sobre os processos de saneamento básico no contexto de produção mais limpa, pautada em princípios que visem ao

desenvolvimento humano, à sua sobrevivência para um destino mais harmônico e mais igualitário.

O caminho para o desenvolvimento sustentável, definido segundo a Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento da ONU, como “a satisfação das necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações de satisfazerem suas próprias necessidades” (BRUNDTLAND, 1991), o que é possível através da aplicação do conceito de produção mais limpa; prioritariamente produzir, tendo compromisso ambiental, o que implica na necessidade de gestão dos resíduos resultantes dos processos, por meio de um conjunto de atividades técnicas, econômicas e administrativas.

Com base nesses conceitos, a remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento de esgotos deve ser avaliada à luz de soluções tecnológicas e economicamente viáveis para o enfrentamento dos problemas ambientais, tanto em relação à disposição adequada do lodo de ETA como do lançamento de esgotos tratados.

Dessa forma, essa pesquisa teve por objetivo avaliar a possibilidade técnica de utilização de lodo de ETA, para remover fósforo do efluente final de estações de tratamento biológico de esgoto, e apresentar uma contribuição que possa vir a ser utilizada em projetos futuros, de forma que esse subproduto das ETAs entre na estação de tratamento de esgotos no fim do processo secundário, como insumo para remoção de fósforo do efluente final, em consonância com os conceitos de produção mais limpa.

Para o desenvolvimento prático desta pesquisa, utilizou-se o lodo da Estação de Tratamento de Água do Alto Cotia, que utiliza sulfato de alumínio como coagulante, e o efluente da estação de tratamento de esgoto (ETE) Barueri, localizadas na Região Metropolitana de São Paulo.

Os capítulos foram estruturados da seguinte forma;

No Capítulo 3, fez-se uma revisão bibliográfica sobre a importância da remoção do fósforo, levantamento da legislação internacional e nacional relativos ao controle de fósforo, tanto no corpo receptor, como padrões de lançamento de efluentes nas áreas urbanizadas. A seguir,

avaliou-se o potencial de remoção de fósforo dos efluentes finais com o lodo de ETA e apresentaram-se os mecanismos responsáveis por esta remoção.

No Capítulo 4, detalhou-se a metodologia de trabalho; no 5, são apresentados os resultados e discussões dos ensaios de laboratório. No Capítulo 6, são indicadas as conclusões e recomendações e no 7, listadas as referências bibliográficas consultadas para o desenvolvimento deste estudo.

2. OBJETIVOS

A presente pesquisa foi desenvolvida tendo por objetivos:

- Avaliar a eficiência de remoção de fósforo do efluente de um sistema de tratamento biológico de esgotos por lodos ativados convencionais pelo lodo de uma estação de tratamento de água, que utiliza sulfato de alumínio como coagulante;
- Verificar a influência das seguintes variáveis nesta remoção: tempo de permanência do lodo no decantador, potencial zeta, dosagem de lodo, teor de matéria orgânica no lodo, tempos de mistura e de sedimentação, pH da mistura lodo/efluente e uso de polímero na coagulação/floculação da água bruta.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A importância da remoção de nutrientes no tratamento de esgotos fundamenta-se na proteção à qualidade das águas de rios e reservatórios. Os nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, por constituírem-se em complemento nutricional usado pelos organismos aquáticos, são capazes de desencadear o fenômeno da eutrofização, que é o crescimento excessivo de plantas aquáticas e a proliferação de organismos com predominância de grupos algais, com graves consequências para o meio ambiente e à saúde pública.

O fósforo é considerado como o nutriente de maior importância nos fenômenos de eutrofização e têm sido o foco de atenções para a melhoria da qualidade dos corpos d'água, pois este elemento é considerado fator limitante ao desencadeamento das florações de algas, uma vez que o fósforo, sendo fornecido por fontes identificáveis, naturais ou artificiais (lançamento de esgotos brutos, efluente de estações de tratamento secundário e pelo escoamento superficial em áreas agrícolas), pode melhor ser controlado, enquanto que o nitrogênio, como pode ser metabolizado pelas algas a partir do ar atmosférico, é de difícil controle (van HAANDEL e MARAIS, 1999; BRANCO, 1986; ALÉM SOBRINHO, 1991).

VON SPERLING (1996) enfoca o processo de eutrofização principalmente em lagos e represas, mas salienta que ele pode ocorrer também em rios, embora seja menos freqüente, devido às condições ambientais serem mais desfavoráveis para o crescimento de algas e outras plantas, como turbidez e velocidades elevadas.

3.1. PRINCIPAIS FONTES DE FÓSFORO

As principais fontes de fósforo presentes em ecossistemas aquáticos continentais têm origem em fontes naturais e artificiais.

A quantidade de fósforo de fontes naturais no sistema aquático depende diretamente do teor presente nos minerais primários de rochas da bacia de drenagem. Outras fontes naturais importantes são as que provêm do material particulado presente na atmosfera e o fósforo resultante da decomposição de organismos de origem alóctone (ESTEVES, 1998).

As fontes artificiais de fósforo mais importantes são o esgoto doméstico e a atividade industrial (água residuária e material particulado). Além do esgoto bruto, o efluente tratado tem um impacto forte no lançamento de nutrientes como nitrogênio e fósforo, principalmente na RMSP, pelo fato que as estações foram projetadas para tratamento secundário, ou seja, não foi prevista a remoção de nutrientes.

Sendo assim, essas instalações funcionam pela oxidação bacteriana da matéria orgânica, que reduz a carga orgânica, porém, esse processo oxida os principais elementos dos efluentes, inclusive o nitrogênio. Neste processo, parte do fósforo dos despejos é removida por incorporação no lodo biológico, e outra parte pode ser encontrada na forma solubilizada e em concentrações ainda bem elevadas nos efluentes das estações.

Segundo várias publicações consultadas, é importante ressaltar a distinção existente entre as fontes naturais e artificiais de eutrofização, pois as artificiais, em regiões notadamente industrializadas e com elevada densidade populacional, são mais relevantes, em termos de impactos negativos que provocam, do que as naturais. (ESTEVES, 1998; UNEP/IETC, 2001;)

A eutrofização induzida por atividades humanas, acima de níveis naturais, é conhecida como eutrofização cultural. As fontes naturais de nitrogênio e fósforo derivam da reciclagem de nutrientes e de processos biogeoquímicos, em que a fonte primária inclui nutrientes do solo e da atmosfera.

A eutrofização cultural é constituída por duas vertentes importantes do ponto de vista conceitual: a vertente de focos de poluição pontuais e a de focos de poluição difusos. (UNEP/IETC, 2001)

As estações de tratamento de esgotos são focos pontuais de nitrogênio e fósforo, os quais entram como soluto no meio líquido e por reações químicas se transformam, tanto na coluna de água como nos sedimentos, em sua forma solúvel, tornando-se rapidamente assimiláveis para o desenvolvimento e a diversificação de plantas aquáticas. Outros focos pontuais importantes são as descargas industriais e atividades agropastoris, como por exemplo, as unidades para a criação de animais confinados (UNEP/IETC, 2001).

Os focos não pontuais ou difusos incluem a descarga direta de esgoto de fontes domésticas, não ligadas às estações de tratamento e que eventualmente chegam aos corpos hídricos; o escoamento superficial e a lixiviação de fertilizantes, ricos em nitrogênio e fósforo, aplicados em áreas agrícolas ou de silvicultura (UNEP/IETC, 2001).

Pela própria concepção, verifica-se que os focos pontuais são os mais fáceis de serem identificados, segregados e controlados, principalmente as estações de tratamento de esgotos e as descargas industriais, quando comparadas com as fontes difusas, que representam uma carga considerável e são, pela própria dificuldade de identificação, segregação, quantificação e monitoramento, mais difíceis de serem controladas.

3.2 ESPECIAÇÃO DO FÓSFORO NO MEIO AQUÁTICO

Do ponto de vista limnológico, todas as formas de fósforo são importantes, porém devido ao fato de que apenas a parcela solúvel encontra-se imediatamente disponível para o crescimento das plantas e algas, o fósforo solúvel acaba tendo maior interesse limnológico sobre outras frações.

O fósforo total corresponde à soma do conteúdo de fósforo dissolvido, do fósforo não disponível e do fósforo incorporado ao fitoplâncton. O fósforo solúvel chega à água na forma de íons inorgânicos (PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) e assume diferentes formas, em função do pH do meio, como mostra a Tabela 3-1.

Tabela 3.1 – Especificação do fósforo no meio aquoso 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}

A título ilustrativo, pode-se comparar as formas de fósforo presentes nos efluentes de duas estações de tratamento de esgotos na RMSP: ETEs Salesópolis (efluente com pH maior que 7,0) e Barueri (efluente com pH entre 6,5 e 7,0). Assim, no efluente da primeira predomina a forma HPO_4^{2-} , enquanto que no da segunda, H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} .

3.3 CONSEQUÊNCIAS DA EUTROFIZAÇÃO

As conseqüências da eutrofização, para as empresas de saneamento básico, resultam em elevados custos operacionais, tanto para a adequação da água de abastecimento como para a resolução de problemas operacionais nas ETAs, decorrentes das florações de algas.

Alguns problemas operacionais detectados na operação de tratamento de águas de mananciais eutrofizados referem-se a maior ocorrência de entupimento dos filtros e a conseqüente necessidade de aumento de lavagens; a necessidade de utilização de carvão ativado para remoção de gosto e odor; pré-cloração devido às maiores concentrações de matéria orgânica, o que leva à formação de compostos precursores de THM's - uma séria ameaça à saúde pública, por suas características carcinogênicas.

Segundo Agujaro (2002), os problemas desencadeados com a eutrofização dos corpos hídricos pelo lançamento de nutrientes, levam à proliferação e predominância de grupos algais tóxicos, como o das cianobactérias. Apresenta-se na Figura 3-1 uma foto ilustrativa de um trecho da represa Billings eutrofizado.

Figura 3-1 – Foto Aérea da Represa Billings _Braço do Rio Grande

O problema torna-se especialmente preocupante, em face da potencialidade de produção e liberação de substâncias tóxicas destes organismos ao meio, com graves consequências para o meio ambiente e à saúde pública.

Algumas destas cianotoxinas ocasionam a morte de mamíferos por parada respiratória após poucos minutos de exposição, e têm sido identificadas como alcalóides ou organofosforados neurotóxicos. Outras atuam com menor velocidade e são identificadas como peptídeos ou alcalóides hepatotóxicos (CRUZ et al, 2002). Estas toxinas são de difícil remoção e por sua característica de persistência, podem estar presentes na água mesmo após tratamento, o que pode agravar seus efeitos crônicos, reduzindo a qualidade e as possibilidades de usos (MORITA, 2004).

Segundo Lorenzi (2004), existem muitos registros de intoxicação em populações humanas devido à exposição às toxinas de cianobactérias, porém, o primeiro registro mundial de envenenamento fatal em humanos ocorreu em fevereiro de 1996, no Hospital de Caruaru (PE), aonde mais de 60 pacientes vieram a falecer em um centro de hemodiálise, devido à

contaminação da água por microcistina. A eutrofização também afeta o Índice de Proteção da Vida Aquática (IVA), não só por meio do índice de estado trófico, mas também através da toxicidade, a qual é detectada em florações de cianobactérias ou quando da aplicação de sulfato de cobre (LAMPARELLI, 2004).

A literatura é rica em estudos de casos que evidenciam os impactos negativos da eutrofização à saúde pública e ao meio ambiente (BRANCO, 1986; VON SPERLING, 1996; MAASDAM, et al 1998; MOSS, 1998; HOSPER, 1998; REEDERS et al, 1998; VAN DUI et al, 1998; GONÇALVES et al, 2000; BEIRUTH, 2000; AGUJARO, 2002; CRUZ et.al, 2002; TUNDISI, 2005). Relacionam – se, a seguir, os principais:

- Maior dificuldade e elevação nos custos de tratamento de água. A presença excessiva de algas afeta substancialmente o tratamento de água, devido à necessidade de remoção da própria alga, remoção de cor, sabor e odor; maior consumo de produtos químicos, principalmente para águas de resfriamento e caldeiras; e problemas com entupimentos e lavagens mais freqüentes dos filtros;
- Impactos sócio-econômicos: problemas com o abastecimento de águas industriais, por elevação dos custos de tratamento, impelem a migração de indústrias e retraem o desenvolvimento de atividades econômicas, resultando em redução da capacidade de gerar e ampliar empregos; desvalorização imobiliária devido à perda do valor estético e turístico da região;
- Florescimento de algas e crescimento incontrolável de outras plantas aquáticas;
- Toxicidade das algas: rejeição da água para abastecimento humano e animal, em razão da presença de secreções tóxicas por certas algas da espécie cianofícea;
- Modificações na qualidade e quantidade de peixes de valor comercial;
- Redução na navegação e capacidade de transporte: mesmo quando os mananciais eutrofizados são utilizados apenas para usos menos nobres, como hidroelétricas e navegação, os riscos potenciais da eutrofização recaem principalmente sobre a

interferência de macrófitas ou do crescimento de algas sobre as condições operacionais, tais como o impedimento à navegação, paradas para desobstrução de equipamentos, grades e canais. O crescimento de plantas aquáticas como o aguapé (*Eichhornia crassipes*), o “alface de água” (*Pistia stratiotes*) e outras relatadas na literatura (VON SPERLING, 1996; VELINI et al, 2002; TUNDISI, 2005) interfere na navegação, bloqueia canais e obstrui grades de sistemas de captação e proteção de turbinas. Alguns reservatórios já têm sua eficiência comprometida, como a de Americana, cuja área total infestada com plantas aquáticas era de 191 ha em junho de 2001, tendo sido constatado crescimento médio mensal de 2,27% (VELINI et al, 2002). Merece destaque também, pela magnitude dos impactos negativos, o caso da hidrelétrica de Jupiá, que em alguns meses do ano, precisa ter a operação interrompida por causa da obstrução das grades de proteção das turbinas por grandes massas de *Egeria densa* e *Egeria najas*, conforme relatado por Tanaka (1998) apud Velini et al. (2002);

- Depleção de oxigênio, particularmente durante o outono, nas camadas mais profundas, de lagos e reservatórios de regiões temperadas, que causa a morte de peixes e de invertebrados por anoxia (ausência de oxigênio dissolvido) e também resulta na liberação de gases tóxicos com odores desagradáveis;
- Altas concentrações de matéria orgânica, as quais, se tratadas com cloro, podem produzir compostos carcinogênicos;
- Menor número de espécies e diversidade de plantas e animais (biodiversidade) e alterações na composição de espécies daquelas mais importantes para as menos importantes (em termos econômicos e valor protéico);
- Diminuição da produção de peixes, causada por depleção significativa de oxigênio na coluna de água e nas camadas mais profundas de lagos e reservatórios;
- Problemas estéticos e recreacionais: deterioração do valor recreativo de um lago ou de um reservatório, devido à diminuição da transparência da água; minimização do uso da água para recreação, balneabilidade e redução geral na atração turística, devido a

freqüentes florações de algas; crescimento excessivo da vegetação; distúrbios com mosquitos e insetos; eventuais maus odores principalmente pelo gás sulfídrico, que causa também problemas de toxicidade e de eventuais mortandades de peixes;

- Condições anaeróbias no fundo do corpo d'água: o aumento da produtividade do corpo d'água causa elevação da concentração de bactérias heterotróficas, que se alimentam da matéria orgânica das algas e de outros microrganismos mortos, consumindo oxigênio dissolvido do meio líquido. No fundo do corpo de água, predominam condições anaeróbias, devido à sedimentação da matéria orgânica e à reduzida penetração de oxigênio a estas profundidades, bem como à ausência de fotossíntese (ausência de luz). Com a anaerobiose, predominam condições redutoras, com compostos e elementos no estado reduzido: o ferro e o manganês encontram-se na forma solúvel, trazendo problemas ao abastecimento de água, representando uma fonte interna de fósforo para as algas (VON SPERLING, 1996);
- Eventuais condições anaeróbias no corpo d'água como um todo: dependendo do grau de crescimento bacteriano, podem ocorrer, em períodos de mistura total da massa líquida (inversão térmica) ou de ausência de fotossíntese (período noturno), mortandade de peixes e reintrodução dos compostos reduzidos em toda a massa líquida, com grande deterioração da qualidade da água.

De acordo com o centro internacional de tecnologia ambiental, IETC - International Environmental Technology Centre, da UNEP (2001), órgão que está a frente dos assuntos ambientais da ONU – Organização das Nações Unidas, o problema de eutrofização dos lagos e reservatórios está aumentando em todo o mundo, e de acordo com as estimativas populacionais feitas pelas Nações Unidas, ainda neste século, metade da população mundial deverá estar morando em áreas urbanas, enfatizando a necessidade de se desenvolver uma abordagem holística e multissetorial para equacionar problemas ambientais desta natureza.

3.4. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL SOBRE O CONTROLE DE FÓSFORO NAS AGUAS

Considerando-se a importância sanitária do controle de fósforo nas águas de abastecimento, por suas implicações na saúde pública e no meio ambiente, verificou-se nesse estudo que o

conjunto de leis brasileiras que contempla este parâmetro é considerado insuficiente para a proteção e a recuperação dos Recursos Hídricos no Brasil.

No âmbito federal, houve um significativo avanço com a Lei Federal nº. 9433/97, que estabeleceu a Política Nacional de Recursos Hídricos (BRASIL, 1997), que entre as inovações, se destacam a adoção do conceito de bacia hidrográfica como unidade de gestão dos recursos hídricos; a valorização dos múltiplos usos da água, tais como saneamento básico, transporte e irrigação - e o reconhecimento da água enquanto valor econômico.

A primeira lei sobre o assunto, o Código de Águas, de 1934, priorizava a utilização dos rios brasileiros para a produção de energia elétrica. Nos períodos subsequentes, a ênfase foi dada aos planos de grandes sistemas e à construção de grandes empreendimentos hidroelétricos.

Entre as décadas de 1950 a 1980, a deterioração dos principais cursos de água que cortam a RMSP, atingiu seus níveis mais elevados de degradação. É desta época que se contabilizam inúmeras perdas, algumas praticamente definitivas, tais como a destruição de importantes recursos hídricos paulistas, como, por exemplo, a Bacia do Tamanduateí, Bacia do Alto Tietê - Zona Metropolitana, Bacia do Ipiranga, Pinheiros, entre outros, que vão demandar ainda muitos esforços de recuperação, principalmente por parte das futuras gerações (ISO, 2004).

As conseqüências dessa postura de não valorização da água como bem precioso e limitado, ainda se mantém nos dias de hoje, e suas conseqüências são bem conhecidas: a deterioração da qualidade de água dos principais mananciais de abastecimento público da RMSP, como os Reservatórios Guarapiranga e Billings e seus afluentes, assim como os inúmeros problemas ambientais e de saúde pública que envolve esta questão. No âmbito jurídico, a importância do controle de fósforo é contemplada por meio das seguintes normas legais:

3.4.1 PORTARIA MS Nº518, DE 25/03/2004.

Esta portaria trata do Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e substituiu a Portaria MS nº1.469/2000. Exige o monitoramento de cianobactérias nas captações e a análise de suas toxinas, estabelecendo limites máximos aceitáveis (BRASIL, 2004).

3.4.2 RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17/03/2005.

Esta resolução classifica os corpos de água e estabelece os padrões de qualidade dos mesmos de modo a assegurar seus usos preponderantes. É importante ressaltar que não foram definidos padrões de qualidade para o fósforo em corpos receptores enquadrados como Classe 4. Em relação à emissão de efluentes, quanto a este parâmetro, a Resolução CONAMA, por se tratar de legislação de âmbito federal, cumpre com seu papel ao não definir limites de padrões de emissão, e sim, indicar diretrizes de gestão, deixando o papel de detalhar os padrões de emissão para os níveis mais locais, conforme trecho transcrito a seguir: “...não podendo os efluentes conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento nesta resolução” (BRASIL, 2005).

Nesta revisão, houve um avanço significativo em relação ao controle de fósforo com relação à proteção dos recursos hídricos, em comparação com a versão anterior, Resolução CONAMA n.º 020, pois nessa atualização, o estabelecimento de limites de fósforo foi diferenciado em função das condições hidrodinâmicas, para cada classe de rio, conforme apresentado a seguir, na Tabela 3-2.

Tabela 3 - 2 - Parâmetros de controle de eutrofização

	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3
PARÂMETROS	CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS		
Fósforo total (ambiente lântico)	0,020 mg P/L	0,03 mg P/L	0,05 mgP/L
Fósforo total (ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários de ambiente lântico)	0,025 mg P/L	0,05 mg P/L	0,075 mg P/L
Fósforo total (ambiente lótico)	0,1 mg P/L	0,1 mg P/L	0,15 mg P/L
Clorofila	10 µg/L	30 µg/L	60 µg/L
Densidade de cianobactérias	20.000 cel/mL ou 2 mm ³ /mL	50.000 cel/mL ou 5 mm ³ /mL	100.000000 cel/mL ou 10 mm ³ /mL

Fonte: Brasil, 2005

3.4.3 RESOLUÇÃO CONAMA Nº 359, DE 29/04/05.

Esta resolução estabelece os critérios para a utilização de fósforo na formulação de detergentes em pó para o uso no mercado nacional, visando a redução e eventual eliminação deste elemento nessas fontes e conseqüente minimização do seu aporte nos corpos de água (BRASIL, 2005).

Desde 1985, na Europa, países como a Alemanha e Suíça baniram a utilização do STPP (tripolifosfato de sódio) na produção de detergentes em pó.

Destaca-se que o uso de zeólita em substituição ao STPP é recomendado pela Diretiva Ambiental da Comunidade Européia, documento de Junho de 2002 (BEVILACQUA, 2006).

3.4.4 PADRÕES ESTADUAIS BRASILEIROS PARA EMISSÃO DE FÓSFORO

Apesar da gravidade da situação de eutrofização dos recursos hídricos brasileiros, a maioria dos estados não tem legislação para controle do lançamento de fósforo.

São apresentadas, a seguir, algumas considerações sobre a legislação ambiental do Estado de São Paulo. Em seguida, são mencionados dois exemplos de estados brasileiros, um ao Sul e o outro no Nordeste, em que o poder público institucionalizou ações voltadas à proteção dos recursos hídricos.

3.4.4.1 LEI Nº 997 DO ESTADO DE SÃO PAULO DE 31/05/1976 E DECRETO N.º 8.468 – DE 08/09/1976.

Esta lei dispõe sobre o controle da poluição sobre o meio ambiente no Estado de São Paulo. Foi regulamentada através do Decreto n.º 8.468 de 08/09/1976, que define o tipo de despejo que poderá ser lançado nos corpos d'água, de forma a não sofrerem alterações de suas características e classificação. Está em vigor desde 1976, sem nunca ter sofrido nenhum tipo de alteração significativa, em quase três décadas de vigência.

Embora a maioria dos corpos d'água das bacias hidrográficas monitoradas no Estado de São Paulo pela CETESB tenha apresentado elevadas concentrações de fósforo e de clorofila-a,

acima dos padrões de qualidade de água, estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, indicando eutrofização dos mananciais, a legislação paulista não estabelece padrão de emissão de fósforo.

Para agravar ainda mais o quadro dos recursos hídricos no Estado de São Paulo, todas as estações de tratamento de esgotos da RMSP foram projetadas para tratamento secundário, ou seja, não foi prevista a remoção de nutrientes, nem mesmo para estações localizadas em Área de Proteção de Mananciais – APM.

O que se verifica em relação aos aspectos legais e institucionais é que o poder público do Estado de São Paulo não reconhece a situação caótica em que os recursos hídricos se encontram, diferentemente de outros estados brasileiros, exemplificados a seguir, como o Estado de Santa Catarina e o de Pernambuco.

3.4.4.2 LEI N° 5.793 DO ESTADO DE SANTA CATARINA DE 15/10/1980 E DECRETO N° 14.250 DE 05/06/1981.

Foi definido no Artigo 19º dos Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos, item VIII, que nos lançamentos em trecho de corpos de água contribuintes de lagoas, lagunas e estuários, serão observados os limites máximos:

- Fósforo total: 1,0 mg P/L;
- Nitrogênio total: 10 mg N/L;
- Ferro Total: 15 mg Fe/L.

3.4.4.3 LEI N° 9.860 DO ESTADO DO PERNAMBUCO DE 12/08/1986.

A posição do Estado de Pernambuco, através do Artigo 21º da Lei N°. 9.860 de 12/08/1986, é a de repassar a atribuição de definição das cargas máximas, sua alocação e os limites máximos de concentração de fósforo para lançamento em mananciais com tendência à eutrofização, à CPRH - Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Verifica-se nessa determinação, a preocupação do poder público estadual em obter limites apropriados àquela realidade, definidos a partir da consideração das cargas afluentes, e de forma local, apropriado à realidade de cada Bacia Hidrográfica, utilizando-se efetivamente dos dispositivos legais conquistados com a Lei N° 9.433/97.

3.4.5 PADRÕES INTERNACIONAIS DE EMISSÃO

Na maioria dos países em que foram definidos padrões de lançamento de fósforo em corpos receptores, estes foram baseados no conceito de limite local e o gerenciamento do reservatório incorpora a carga anual máxima total (GALARNEAU e GEHR, 1999; EPA, 2004).

Por essa metodologia, as cargas máximas que um manancial pode receber, sem comprometimento de sua capacidade suporte, são calculadas e depois distribuídas entre os principais contribuintes, geralmente entre ETEs e áreas agrícolas. De uma forma geral, para atender as exigências de tratamento de esgotos, são necessários tratamentos terciários, através da adição de produtos químicos, para alcançar padrões abaixo de 1,0 mg P/L. Nas regiões mais críticas, onde os limites são inferiores a 0,5 mg P/L, são necessários sistemas de filtração do efluente final após o tratamento físico químico (SEDLAK et al, 2001).

Nos Estados Unidos, o levantamento nacional sobre qualidade de águas de 1996 (EPA, 1996) aponta os nutrientes nitrogênio e fósforo como uma das principais causas de deterioração de rios, lagos e reservatórios. Por esse motivo, atualmente, naquele país, além de se desenvolverem estudos para a determinação de limites locais a partir da carga mássica permitida de nutrientes para os diferentes ambientes, foram estabelecidos novos critérios de qualidade de águas para nitrogênio, fósforo e clorofila-a (LAMPARELLI, 2004).

Sem pretender esgotar o assunto, foram selecionados alguns exemplos internacionais, mostrados na Tabela 3-3, de padrões de emissão para lançamento de fósforo em corpos receptores, que ilustram bem a aplicação do conceito de se atrelar esses padrões à vazão do efluente final ou à população de projeto (carga mássica). Por esse motivo, a Tabela 3-3 mostra, para uma mesma região, vários padrões de lançamento, pois foram definidos em função da capacidade de suporte local.

Tabela 3-3 – Padrões internacionais de lançamento de fósforo em corpos receptores

PAÍS	ESTADO	PADRÕES DE LANÇAMENTO
EUA	Nova Iorque	1,0 mg/L até 2 L/s 0,5 mg/L de 2 L/s a 20 L/s 0,2 mg/L > 20 L/s
	Grandes Lagos	1,0 mg P/L
	Florida	1,0 mg P/L
	Estado da Pensilvânia	2,0 mg P/L
	“Reno Sparks” / Nevada	0,4 mg P/L
	Lago Tahoe	1,0 mg P/L
	Bacia Hidrográfica do Rio Bear/ Alabama	1,0 mg P/L
		Obs: A carga máxima de fósforo, fixada para a bacia foi de 2,4 t/d, valor a ser dividido por todas as ETES inseridas na região.
SUÍÇA	Geral	1,0 ou 85% de remoção para descarte em lagos ≤1,0 mg P/L
SUÉCIA	Geral	
EUROPA	Geral	Até 2 mg P/L equivalente populacional entre 10.000 a 100.000 hab.
	(Diretiva Européia)	1 mg/L > 100.000 hab.

Fonte: SEDLAK et al. (2001)

3.5 SITUAÇÃO DA RMSP QUANTO À EUTROFIZAÇÃO

No caso específico da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a questão da eutrofização causa grandes impactos negativos ecológicos, de saúde pública, ambientais e econômicos, devido à deterioração de seus principais mananciais, em uma região, que por estar totalmente inserida na cabeceira do Rio Tietê, se caracteriza por apresentar baixíssima disponibilidade hídrica para as proporções metropolitanas.

Segundo PORTO (2003), o consumo total de água da bacia do Alto Tietê excede em muito sua própria produção hídrica, caracterizando-a como uma região de forte escassez de água. Para atender o abastecimento de água da RMSP constituída por uma população estimada em torno de 20 milhões de habitantes, foram necessários sistemas estruturais de transposição de bacias, tanto do interior do Estado (importação de água da cabeceira do Rio Piracicaba) como interestaduais (Minas Gerais), além de outros procedimentos emergenciais, como a adoção do sistema de rodízio em épocas de estiagem, como forma de manter a equidade no abastecimento público.

De acordo com a SABESP, a produção de água para abastecimento público na RMSP é de 63,1 m³/s, dos quais 31,0 m³/s são importados da Bacia do Rio Piracicaba, localizada ao norte da Bacia do Alto Tietê, 2,0 m³/s são provenientes de reversões menores dos rios Capivari e Guaratuba e que corresponde ao atendimento de 99% da população (PORTO, 2003).

Em relação à qualidade de água dos reservatórios de abastecimento público, segundo o monitoramento realizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, nos últimos quatro anos (CETESB, 2002, 2003, 2004, 2005) foram constatadas concentrações de clorofila-a e fósforo total acima dos limites estabelecidos pela Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), indicando elevado nível de eutrofização.

Destes princípios fundamentais, avalia-se o distanciamento existente entre as várias esferas de poder, pois apesar da escassez e do alto grau de deterioração e eutrofização dos mananciais do Estado de São Paulo, constatado anualmente, as estações de tratamento de esgotos da RMSP não foram projetadas para a remoção de nutrientes, nem mesmo as que lançam em área de Proteção e Recuperação de Mananciais – APRM. Para exemplificar, pode-se citar as ETES Biritiba Mirim e Salesópolis, que lançam seus efluentes tratados em trecho de rio enquadrado

como Classe 2, ambas localizadas à montante dos principais reservatórios de abastecimento público, Jundiaí e Taiaçupeba, pertencentes a UGRHI 6 - ALTO TIETÊ, e que não estão sujeitas a nenhuma restrição legal em relação à descarga de fósforo.

Para agravar ainda mais a situação dos recursos hídricos na RMSP, das 08 estações de tratamento de água que compõem o Sistema Adutor Metropolitano, todas descartam em rios e córregos, o lodo gerado no processo de tratamento de água.

Apesar de todos estes impactos negativos à montante dos reservatórios de Taiaçupeba e Jundiaí (pertencentes a cabeceira do rio Tietê), a CETESB – Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo não tem nenhum ponto de monitoramento próximo ao lançamento dos efluentes finais para avaliação dessas cargas. Esta é uma grande lacuna do monitoramento, pois o efetivo gerenciamento só se torna possível a partir do conhecimento do que é lançado, e do quanto é lançado.

Na TABELA 3-4, são mostrados os resultados do primeiro ponto da rede de monitoramento da CETESB, após o lançamento da ETE Salesópolis, ponto TIET -02050, localizado a jusante da barragem de Ponte Nova, na região de cabeceiras do Rio Tietê.

Tabela 3-4 - Monitoramento dos parâmetros que compõem o IET – UGRHI – 06 – Bacia do Alto Tietê - zona cabeceiras.

Ponto de Monitoramento da Rede da CETESB	FÓSFORO		CLOROFILA-a	
	Média dos últimos dez anos (1993 a 2004)	Concentração média ano 2004	Média dos últimos dez anos (1993 a 2004)	Concentração média ano 2004
TIET 02050	0,105 mg/L	0,047 mg/L	1,53 µg/L	2,16 µg/L
CONAMA 357/2005	0,020 mg/L		10 µg/L	

Fonte: CETESB, 2005.

Dos resultados apresentados na tabela 3-4, observa-se que a média das concentrações de fósforo dos últimos dez anos apresenta-se em patamares em torno de 50 vezes maiores que o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05, e apesar da média de 2004 apresentar-

se razoavelmente inferior a média dos últimos dez anos, esse resultado não foi devido a melhorias na Bacia, mas pela necessidade de utilização de produtos químicos no manancial para o controle das algas, e que acabam precipitando o fósforo para o sedimento, diminuindo sua concentração na coluna de água. Também foram verificadas concentrações de clorofila-a abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA, em função destas intervenções. Ainda assim, as concentrações em 2004 já se apresentam 40% mais altas que a média dos últimos dez anos.

Os impactos negativos dessa prática devem ser considerados e mensurados, pois neste caso, tem se verificado que o fósforo tem ficado adsorvido nos sedimentos, e como consequência direta das transformações deste elemento, este é assimilado principalmente na forma de fósforo solúvel e é liberado para o meio também desta forma, através da hidrólise de compostos orgânicos excretados pelos microrganismos.

Como principal consequência dessa dinâmica de ressolubilização, ocorre o enriquecimento nutricional e a elevação dos níveis de eutrofização. Para evidenciar mais ainda estas questões, o órgão ambiental paulista verificou, através das análises de água dos interstícios dos sedimentos, a ocorrência de liberação de fósforo deste compartimento para a coluna d'água no reservatório de Taiaçupeba, problema que foi alertado no capítulo de conclusões do *Relatório de Qualidade de águas Interiores do Estado de São Paulo* da CETESB (2005). Também foram identificadas toxinas do grupo peptídeos cíclicos Microcistina da *Microcystis sp* e a toxina do grupo alcalóide, *cylindrospermopsinas* da espécie *Cylindrospermopsis sp*, algas consideradas potencialmente tóxicas pela literatura.

As transformações químicas que ocorrem com o fósforo representam importante papel no entendimento de ecossistemas aquáticos, sendo esse um aspecto fundamental sobre a importância do controle do fósforo. Esse acúmulo de fósforo nos sedimentos, segundo Araújo (2002), dificulta a recuperação de um ambiente aquático, mesmo após o corte de aporte externo de nutrientes.

Por outro lado, a ETE Barueri, maior estação de tratamento de esgotos do Brasil, com capacidade nominal de 9,5 m³/s e previsão de ampliação para 12,5 m³/s até 2007, descarrega 2 toneladas de fósforo por dia no Rio Tiete, a montante da Bacia do Médio Tietê, em trecho enquadrado como Classe 4, portanto não sujeito a nenhuma restrição legal, nem em relação a padrões de qualidade e nem de emissão de fósforo, independente dos impactos ambientais que

essa prática possa causar ao meio ambiente e à saúde das populações, que se encontram em municípios situados à jusante do lançamento.

Por todas estas considerações, o impacto negativo dessas cargas de fósforo nos corpos de água é preocupante e exige por parte do poder público medidas de controle e de monitoramento, independente de estar ou não na legislação.

Para exemplificar melhor o que essa carga de fósforo representa, ela corresponde ao impacto equivalente aos despejos diários, sem tratamento, de uma cidade de 1 milhão de habitantes.

Na Tabela 3-5 são mostrados os resultados do monitoramento dos parâmetros de controle de eutrofização; clorofila-a e fósforo total, do ponto de amostragem TIBT – 02500, localizado no trecho inicial do Médio Tietê, onde tem sido constatado que um dos principais problemas da Bacia Hidrográfica - URGHI-10 refere-se ao estado trófico do reservatório Barra Bonita, em consequência das elevadas cargas de fósforo provenientes do Rio Tietê.

Tabela 3-5 - Monitoramento dos parâmetros que compõem o IET – UGRHI – 10 – Bacia do Médio Tietê.

Ponto de Monitoramento da Rede da CETESB	Fósforo		Clorofila-a	
	Média dos últimos dez anos (1993 a 2004)	Concentração média ano 2004	Média dos últimos dez anos (1993 a 2004)	Concentração média ano 2004
TIBT 2500	0,288 mg/L	0,596 mg/L	43,45 µg/L	47,47 µg/L
CONAMA 357/2005	Faixas de transição de ambientes intermediários a lóticos, para corpos de água tributários de ambiente lântico			
Classe 1	0,0025 a 0,05		10 µg/L	
Classe 2	0,05 a 0,10		30 µg/L	
Classe 3	0,075 a 0,15		60 µg/L	

Fonte: CETESB, 2005.

Os resultados obtidos pela CETESB mostram que este ponto, TIBT – 2500, foi o que apresentou a maior concentração de nutrientes de toda a rede de monitoramento da Bacia

Hidrográfica do Médio Tietê, não se enquadrando em nenhuma das classificações do IET. Fica muito claro que essa condição provém do fato de que a Bacia do Médio Tietê recebe a montante, elevadas cargas de fósforo provenientes da RMSP, especificamente da URGHI – 06, Bacia do Alto Tietê – Zona Metropolitana

Nesse ponto, é importante ressaltar uma outra lacuna sentida no programa de gerenciamento dos mananciais da RMSP: a falta de objetividade na identificação e quantificação dos principais contribuintes pontuais, que impactam fortemente os mananciais com elevada carga de fósforo. Nesse trecho, por exemplo, que conta com toda a contribuição de vários municípios que lançam no Rio Tietê, os esgotos domésticos sem nenhum tratamento, como por exemplo, o próprio município de Barueri, além de Santana de Parnaíba e Itapevi, apenas para citar os do entorno da estação, não há nenhuma referência quali-quantitativa do que representa esse impacto no manancial, nos relatórios de monitoramento da CETESB (CETESB, 2003, 2004, e 2005).

3.6. PRINCIPAIS FORMAS DE REMOÇÃO DE FÓSFORO

A remoção de fósforo é classificada como processo terciário, que é definido como o tratamento, que além da remoção dos sólidos sedimentáveis (tratamento primário) e do material solúvel (tratamento secundário), também prevê a remoção dos nutrientes nitrogênio e fósforo (van HAANDEL e MARAIS, 1999).

Com relação ao tratamento dos esgotos com remoção de fósforo, esta pode ser efetuada por meio de processos biológicos e/ou físico-químicos.

3.6.1 REMOÇÃO BIOLÓGICA

A remoção de fósforo no tratamento de esgotos por meio de processos biológicos foi desenvolvida há cerca de duas décadas, estando hoje bastante consolidada.

O processo baseia-se na alternância entre condições aeróbias e anaeróbias, situação que faz com que um determinado grupo de bactérias assimile uma quantidade de fósforo superior à requerida para os processos metabólicos usuais. Ao se retirar estas bactérias do sistema, está se retirando, em decorrência, o fósforo absorvido pelas mesmas.

Nas ultimas décadas, muitos pesquisadores contribuíram para elucidar os mecanismos de remoção de fósforo em sistemas biológicos de tratamento e a partir deste conhecimento, foram desenvolvidos projetos com diferentes configurações, de forma a fornecer condições para que as bactérias fossem submetidas a uma situação de estresse, sendo expostas alternadamente a condições anaeróbias e aeróbias, propiciando elevada capacidade de desenvolvimento de organismos acumuladores de fósforo, chamados poli-P.

A partir deste conhecimento, foi possível projetar confiavelmente sistemas de tratamento de lodos ativados, que possibilitaram produzir efluentes com concentrações de fósforo abaixo de 1,0 mgP/L. Dessa forma, conseguia-se a remoção de fósforo unicamente por meio biológico, que é considerada a melhor forma de tratamento, já que não utiliza coagulante e gera menos lodo (van HAANDEL; MARAIS, 1999).

O meio científico reconhece as vantagens da remoção biológica de fósforo em relação ao tratamento físico-químico, no entanto, se por um lado, o primeiro é considerado o melhor método em relação aos custos/benefícios, por outro lado, no descarte de lodo de estações de tratamento de água - ETA são desprezadas toneladas de produtos químicos, que poderiam ser recicladas e utilizadas como insumo para remoção de fósforo por tratamento físico-químico, com vantagens econômicas.

O processo a ser utilizado no presente estudo, para a remoção do fósforo remanescente de sistemas de lodos ativados, será o físico-químico, utilizando lodo de ETA como insumo, com a intenção de se reciclar o residual de sulfato de alumínio, de forma a se inserir dentro do conceito de produção mais limpa.

Portanto, o processo biológico não será discutido. Excelentes revisões podem ser encontradas em ALEM SOBRINHO (1991) e van HAANDEL e MARAIS (1999).

3.6.2. - REMOÇÃO POR PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os métodos de tratamento físico-químicos para remoção de fósforo são conceitualmente processos auxiliares ao tratamento biológico, quando as concentrações remanescentes de fósforo são maiores que os limites legais estabelecidos para lançamento em corpos receptores.

Efluentes de sistemas biológicos convencionais de tratamento de esgotos apresentam valores médios de fósforo elevados.

Dentre os processos físico-químicos, destacam-se a precipitação com sais metálicos ou com cal hidratada e processos por adsorção.

O tratamento físico – químico por precipitação com sais metálicos consiste na utilização de sais de alumínio ou de ferro, com a finalidade de reagir entre si ou com a água e os compostos presentes no meio, dando origem à formação de complexos simples e poliméricos hidroximetálicos, que precipitam e são removidos em decantadores.

Suas principais vantagens referem-se a excelente qualidade do efluente produzido e o baixo custo de implantação das unidades de tratamento. Segundo NUNES (2004), a eficiência de remoção de fósforo por precipitação química gira em torno de 95%. Entretanto, os autores MORITA; PIVELI (1998) enumeram as desvantagens relacionadas com o custo operacional relativamente elevado, devido aos gastos com produtos químicos e o grande volume de lodo gerado.

A precipitação com cal hidratada, por sua vez, apesar de ser um tratamento mais barato, tem o mesmo problema de geração de resíduos e apresenta menor eficiência de remoção em comparação com os sais metálicos. Outros estudos também consideram os aspectos econômicos como um dos principais obstáculos à sua utilização em larga escala (Middlebrooks et al., 1974 apud GONÇALVES et al, 2000).

O método de adsorção é considerado um dos melhores para remoção de fósforo de águas de rios e lagoas, devido a sua eficácia mesmo para baixas concentrações deste elemento. Muitos adsorventes têm sido investigados como caulinita (CHEN et al, 1973), óxidos e hidróxidos de

ferro e alumínio (STUMM, 1992); óxidos de ferro e quartzo (SHANG – LIEN et al, 1997), alumina ativada (HANO, H et al, 1997), entre outros.

Estes adsorventes têm mostrado elevada capacidade para remover tanto fósforo como outros ânions que compõem o efluente final de estações de tratamento de esgotos, e segundo os estudos desenvolvidos por Urano e Tachikawa (1991), esta característica de remoção de outros ânions não interfere na capacidade de adsorção de fósforo, exceto quando as concentrações de sulfato e/ou nitrato são elevadas.

Os autores elencam as principais vantagens da utilização do processo de adsorção com produtos químicos derivados de alumínio na remoção de fósforo: alta capacidade e seletividade; granulometria adequada; elevada força química e física; não contém poluentes perigosos em sua composição; simples regeneração; baixo custo e fornecimento sustentável (URANO e TACHIKAWA, 1991).

Outra vantagem do processo de adsorção enfatizado por HANO et al (1997) é a questão da utilização de processos de tratamento sustentáveis, que permitam a regeneração de substâncias químicas e sua reutilização, de forma a preservar os recursos naturais e garantir a sustentabilidade do planeta.

O fósforo é um dos mais importantes recursos naturais e que deverá, segundo KOTABE (1987), estar com suas fontes esgotadas até 2035. Sua utilização racional com enfoque na reciclagem passa a ganhar relevância e a ter inferido um importante referencial para a tomada de decisão num processo de escolha de alternativas de tratamento.

Nesse cenário, a adsorção passa a ter mais uma vantagem competitiva, pela facilidade e simplicidade da regeneração e recuperação de fósforo. SUZUKI (1997) enfatiza que a adsorção pode contribuir com os índices de recuperação e reúso de nutrientes e será uma importante chave no ciclo de vida dos materiais na esfera antropogênica.

Considerando que as principais fontes futuras de fósforo serão provenientes dos lagos e reservatórios eutrofizados e que deverão passar por processo de recuperação e regeneração deste elemento, a utilização de adsorvente apresenta a vantagem de reúso posterior, pela

possibilidade de reserva das cargas de fósforo removidas dos mananciais e efluentes no próprio material adsorvente.

Esse fósforo aderido sobre o material adsorvente pode então ter uma reutilização com benefícios econômicos e ambientais. Para essa reutilização, o fósforo armazenado no adsorvente pode ser submetido a um processo de tratamento por dessorção, como por exemplo, através de álcali e, em seguida, ser tratado com CaCl_2 , produzindo $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que é um fertilizante químico (HANO, 1997).

3.7 CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é um fenômeno ligado às reações químicas desencadeadas na superfície das partículas do adsorvente, sendo essa sua característica principal. Fundamenta-se na cinética de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida, chamada de adsorvente (STUMM, 1992).

Rabockai (1979) ressalta a importância da distinção do conceito de adsorção, que é puramente interfacial e, como tal, envolve interações entre as moléculas de adsorvato e o adsorvente e o fenômeno de absorção, que consiste na penetração de um componente no interior de outro. Quando o soluto é incorporado ao mineral por uma reação com ligações químicas fortes (usualmente covalentes), o processo é chamado sorção química ou absorção. Neste caso, as moléculas sorvidas perdem sua identidade, com o rearranjo dos átomos para formar um novo composto.

3.7.1 CARGA SUPERFICIAL E DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Conforme as partículas aproximam-se umas das outras, as forças superficiais tornam-se mais significativas, destacando-se as forças de origem eletrostática (forças de ligação de longa distância), as de van der Waals (ligações formadas pelo resultado de forças de curta distância de atuação), adsorção mútua e reações de hidratação (FERREIRA FILHO, 1996).

Estas camadas carregadas eletricamente e os efeitos do movimento térmico levam à formação da dupla camada elétrica, que pode ser representada conceitualmente pela Figura 3-2.

A carga desequilibrada na superfície das partículas é compensada com a acumulação de íons de carga oposta, de maneira que um íon previamente aderido que tenha menor afinidade com o mineral é trocado por outro íon em solução. Como a carga líquida (soma de todas as cargas positivas e negativas) das superfícies é usualmente negativa, os íons atraídos às superfícies são cátions. A afinidade entre os cátions e as superfícies depende da carga elétrica, do raio hidratado e da configuração molecular do cátion. Geralmente, cátions de maior valência são adsorvidos preferencialmente e cátions de menor raio tendem a substituir os de maior raio.

Segundo Rabockai (1979), vários pesquisadores como Helmholtz (1897), Gouy (1910), Chapman (1917), Debye e Huckel (1923) e Stern (1924) propuseram modelos para explicar a dupla camada elétrica. Combinando estas diferentes teorias, chega-se ao modelo que melhor explica os fenômenos observados. Este divide a dupla camada elétrica em regiões:

1. Camada Compacta - ordenamento de cargas positivas e negativas de um modo rígido nos dois lados (sólido/solução) da interface, dando origem à designação dupla camada (ou camada compacta).
2. Camada Difusa - camada de espessura variável, estando os íons livres para se moverem. O potencial aplicado e a concentração do eletrólito influenciam no valor da capacidade da dupla camada.

A Figura 3-2 mostra os casos extremos de protonação com formação do máximo de cargas positivas, e desprotonação com formação do máximo de carga negativa. Entre os extremos de carga positiva e negativa, há um ponto em que a carga é zero ou pela ausência de cargas ou pela presença de quantidades iguais de carga positiva e negativa. Esse ponto recebe a denominação genérica de ponto de carga zero (PCZ). Destacam-se: o *Plano Interior de Helmholtz* (IHP), que passa pelo centro dos íons adjacentes à superfície, e o *Plano Exterior de Helmholtz* (OHP) ou *Plano de Stern*, que passa através dos centros dos íons solvatados.

Figura 3-2: Distribuição do potencial elétrico (ψ) na região da dupla camada

Fonte : Adaptado de QMCUEB (2006)

Apresentam-se, a seguir, os conceitos de carga relacionados com os tipos de adsorção envolvidos, conceituados como carga de complexos de esfera interna ou de ligações químicas e cargas de complexos de esfera externa, ou de ligações físicas por emparelhamento de íons (CHEN, 1973; RABOCKAI, 1979; STUMM, 1992).

a) Carga de Complexos de Esfera Interna (Ou de Ligações Químicas)

Carga líquida de complexos de esfera interna é a carga originária da presença de íons, exceto H^+ e OH^- , que formam complexos com os grupos funcionais superficiais, ligando-se

diretamente à estrutura cristalina dos minerais. Essa carga tem origem na adsorção específica de alguns ânions como fosfato, sulfato, silicato, etc.

b) Carga de Complexos de Esfera Externa (Ou de Emparelhamento de Íons)

A carga líquida de complexos de esfera externa origina-se de íons que se localizam na camada de Stern, próximos da superfície das partículas, mas sem a interferência estrutural. Íons como Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , etc, são importantes na formação deste tipo de carga.

3.7.1.1 FORÇAS ELETROSTÁTICAS

Em meio aquoso, a maioria das superfícies de substâncias finamente divididas adquire cargas elétricas, resultantes de um ou mais mecanismos, envolvendo ionização de moléculas da superfície, dissociação de grupos superficiais, adsorção iônica e devido ao próprio arranjo estrutural da partícula.

No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial, devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, decorrentes do próprio equilíbrio de formação de complexos, que ocorrem na superfície de separação das duas fases da interface sólido – líquido (STUMM, 1992).

Segundo Rabockai (1979), a adsorção em uma interface sólido-líquido propicia a interação entre as moléculas do líquido com o sólido, resultando no aparecimento de um certo grau de ordenamento estrutural e substituição isomórfica. Também se verificam variações de concentrações de moléculas na interface e no interior do líquido.

No caso de um soluto na fase líquida, as variações de concentração no interior da solução, em virtude da adsorção de soluto na interface, são decorrentes do deslocamento de moléculas do solvente adsorvidas, sendo os seus lugares ocupados pelas moléculas do soluto, devido à competição entre as mesmas pelos sítios ativos de adsorção, disponíveis na superfície do sólido.

Entretanto, segundo o autor, pode ocorrer que o sólido esteja disperso na fase líquida, neste caso o grau de dispersão de um sólido finamente dividido no interior de um líquido depende

da relação entre a adesão das partículas sólidas entre si e a adesão sólido-líquido. Quando esta é superior à primeira, a dispersão das partículas é acentuada, e no caso oposto, as partículas tendem a aglomerar-se, formando uma nova fase sólida, que consiste em duas etapas distintas: a nucleação, que é a formação de centros de cristalização, e o crescimento dos cristais ou aglomerados (RABOCKAI, 1979).

As investigações experimentais (RABOCKAI, 1979) mostraram que os processos de adsorção, por envolver a acumulação do adsorvato na superfície do adsorvente, apresentavam comportamentos diferenciados, sugerindo a divisão da adsorção em física e química.

Segundo FERREIRA FILHO (1996), os extremos dos dois tipos de adsorção são bem conhecidos e definidos, porém como o processo de adsorção física é melhor identificado, quando um processo de adsorção não é caracterizado como físico, ele o é como químico, mesmo que este contenha algumas características de uma adsorção física. Esta é caracterizada por ser extremamente rápida, não seletiva e reversível, e sob determinadas condições, o adsorvato pode desligar-se da superfície, passando novamente para a fase líquida, verificando-se a ocorrência do processo de dessorção.

No processo de adsorção química, há o envolvimento de sítios ativos de adsorção e o adsorvato, com troca e ou compartilhamento de elétrons entre ambos. Ao contrário da adsorção física, no processo de adsorção química, caso ocorra a dessorção do adsorvato, este possuirá uma diferente estrutura química. Outra diferenciação importante entre os dois tipos de adsorção refere-se às características de adesão do adsorvato em camadas sobre a superfície adsorvente (RABOCKAI, 1979; STUMM, 1992; FERREIRA FILHO, 1996).

No processo de adsorção física, a formação de camadas se dá mesmo que toda a superfície do adsorvente esteja recoberta por uma camada de moléculas do adsorvato, permitindo assim que uma segunda camada de moléculas deste possa ser adsorvida pelo mesmo adsorvente. Na adsorção química, forma-se apenas uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente.

Sendo assim, em função da natureza das ligações, pode-se definir a adsorção física como aquela em que as forças de ligação são do tipo van der Waals (a energia de adsorção é relativamente pequena), e ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas

na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Os dois tipos de adsorção podem ocorrer para um mesmo par adsorvente/adsorvato: pode a adsorção ser física a baixas temperaturas e tornar-se química a altas temperaturas.

Embora a adsorção química possa ocorrer entre a primeira camada de moléculas do adsorvato e o adsorvente, nada impede que uma segunda camada de moléculas do adsorvato possa surgir, em função das interações entre as moléculas do adsorvato presentes na fase líquida e da primeira camada de moléculas deste retidas na superfície do adsorvente (FERREIRA FILHO, 1996). Na Tabela 3-6 são mostradas as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção, divididas segundo Rabockai (1979).

Tabela 3-6 - Comparação entre adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas também chamadas de quimiosorção
Calor de adsorção inferior a 10 kcal/mol	Calor de adsorção superior a 20kcal/mol
Quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	A adsorção pode ocorrer também em temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multi camadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Dessorção fácil	A dessorção pode ser difícil, ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: RABOCKAI (1979)

3.7.1.1.1 - IONIZAÇÃO DE GRUPOS CARBOXÍLICOS, SULFONADOS, SILANÓICOS, ENTRE OUTROS, PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA

Muitos sólidos contêm grupos funcionais ionizáveis em sua superfície, tais como: -OH, COOH, -OPO₃H₂, -SH. As reações de ionização, para grupos silanóicos, podem ser representadas pelas seguintes reações:

No equilíbrio químico:

$$K_1 = \frac{(\text{SiOH}^+) (\text{H})}{(\text{SiOH}_2^+)} \quad (\text{Eq.1})$$

$$K_2 = \frac{(\text{SiO}^-) (\text{H}^+)}{(\text{SiOH}^+)} \quad (\text{Eq.2})$$

A carga destas partículas depende do grau de ionização (transferência de prótons) e consequentemente do pH do meio (STUMM, 1992).

3.7.1.1.2 - IMPERFEIÇÕES DA ESTRUTURA CRISTALINA DA PARTÍCULA

As trocas e substituições entre átomos no arranjo cristalino da partícula podem conferir uma distribuição irregular de cargas, que tanto pode ser negativa como positiva. Segundo Ferreira Filho (1996), a existência destas partículas é função unicamente do seu arranjo estrutural, não sofrendo influência das características da fase líquida. É definida, a seguir, a origem das principais cargas que podem se desenvolver superficialmente:

Uma característica essencial à formação e desenvolvimento de cargas nos colóides de carga variável é a possibilidade da hidroxilação da sua superfície. Na presença de água, os íons Si, Al ou Fe, por exemplo, localizados na superfície de minerais como caulinita, hematita,

goethita e gibbsita, completam sua camada de coordenação com íons hidroxila de modo que toda superfície se torna hidroxilada (STUMM, 1992). A Figura 3-3 mostra a representação do fenômeno:

Figura 3-3 – Hidroxilação de superfícies de minerais que apresentam cargas dependentes do pH

Fonte: QMCUEB (2006)

Nessa representação, introduz-se o conceito de que os grupamentos hidroxila nesses minerais podem estar ligados a um, dois, ou até três metais, de acordo com a proposição de Russel et al. (1974) e Parfitt et al. (1975) apud STUMM (1992). Assim, podem ser chamados de hidroxila de coordenação simples, dupla e tripla, respectivamente.

Como foi descrito no item anterior, as cargas elétricas de um óxido - hidróxido podem ser explicadas pelo comportamento superficial dos grupos hidroxilas S-OH. Nesse processo, as cargas de superfície influenciam a distribuição espacial dos íons próximos à mesma, que atraem íons com carga oposta, chamados de contra-íons e repelem os de mesma carga, denominados co-íons. A área superficial é um dos fatores mais importantes na extensão da adsorção e tem evidentemente a ver com a superfície do sólido, sendo maior em sólidos porosos, pulverizados ou irregulares, como os amorfos, em que a área de contato é ampliada, devido às suas várias facetas. (STUMM, 1992)

3.7.1.2 CONCEITUAÇÃO E ORIGEM DAS FORÇAS DE VAN DER WAALS

São forças de ligações exclusivamente intermoleculares e se diferenciam das forças covalentes, que se caracterizam por ligações intramoleculares, ou seja, ligações que unem apenas os átomos que formam a própria molécula. Em comparação com as ligações iônicas ou covalentes, são consideradas forças muito fracas e atuam apenas quando as moléculas estão bem próximas umas das outras, mas apesar disso, são muito importantes quando se deseja explicar as propriedades macroscópicas da substância, pois são estas forças as responsáveis pela existência dos três estados físicos da matéria. Sem elas, só existiriam gases. Atualmente, o termo tende a se referenciar a forças relacionadas com dipolos de ângulos fixos ou médios

(forças de Keesom) e livres ou rotação dos dipolos (forças de Debye), bem como deslocamentos na nuvem eletrônica.

Em 1873, o cientista Johannes Diderick van der Waals propôs um conjunto de modificações na teoria original de cinética molecular, relacionando a pressão e a temperatura de um gás com o seu volume. Para ele, nem sempre é possível desconsiderar o efeito de uma molécula na outra, principalmente em sistemas aquosos, devido a maior interação entre as moléculas.

Van der Waals observou que a equação geral dos gases ideais não podia ser aplicada para gases reais. O erro estava no fato de assumir que não existiam forças atrativas e/ou repulsivas entre as partículas do gás e que o volume de cada partícula era zero. O cientista também verificou que a pressão deveria ser um pouco maior do que previam as equações até então adotadas, devido às forças de atração entre as moléculas do gás. Este pesquisador introduziu, em 1881, à famosa equação de Clapeyron, mais dois parâmetros relacionados ao tamanho e às forças intermoleculares. Ele reescreveu a equação dos gases ideais e publicou uma nova equação, em 1873, conhecida como equação de van der Waals para gases reais.

No gás real, a pressão (P) é maior do que a prevista para o gás ideal. Por isso, ela deve ser corrigida pelo fator a/V^2 . Da mesma forma, moléculas reais possuem volume. O termo b é uma função do diâmetro da molécula de gás, conhecido como diâmetro de van der Waals. Para 1 mol de gás ($n=1$), a equação é:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{Eq.3})$$

E, para n moles de gás:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (\text{Eq.4})$$

Na Tabela 3- 7, são mostrados alguns valores dos coeficientes a e b da equação de van der Waals, onde se verifica que os gases hidrogênio, hélio e neônio apresentam valores muito próximos a zero. Isto porque eles quase não exibem interações intermoleculares no estado gasoso, sendo seu comportamento classificado como quase ideal.

Tabela 3-7 Coeficientes a e b da equação de van der Waals para alguns gases

Gás	A	b
H ₂	0.2444	0.02661
O ₂	1.360	0.03183
N ₂	1.390	0.03913
CO ₂	3.592	0.04267
Cl ₂	6.493	0.05622
Ne	0.2107	0.01709
He	0.03412	0.02370

Fonte: QUAGLIANO; VALLARINO (1973)

Foi este trabalho que lhe garantiu o Prêmio Nobel e que também permitiu James Dewar e Heike K. Onnes alcançarem a liquefação do gás hidrogênio e hélio. A teoria de van der Waals continha a idéia inédita de que um único tipo de interação entre moléculas poderia descrever distintas fases termodinâmicas. Conceitualmente, as forças de van der Waals são sempre forças de natureza atrativa entre partículas e que se originam a partir de três fontes:

a) DIPOLO-DIPOLO

As moléculas de alguns materiais, embora eletricamente neutras, podem possuir um dipolo elétrico permanente. Devido a alguma distorção na distribuição da carga elétrica, um lado da molécula é ligeiramente mais "positivo" e o outro, ligeiramente mais "negativo". A tendência é destas moléculas se alinharem e interagirem umas com as outras por atração eletrostática entre os dipolos opostos.

Figura 3-4: Interação dipolo – dipolo

Fonte: QCUEB (2006)

b) Polarização Induzida

Esta configuração apresenta uma variação denominada dipolo-dipolo induzido, que se verifica quando por exemplo, uma molécula que tem seus elétrons movendo rapidamente, tem um lado com mais elétrons que o outro, fazendo com que fique polarizada momentaneamente, polarizando, por indução elétrica, uma outra molécula vizinha (dipolo induzido), resultando uma atração entre ambas. A presença de moléculas que têm dipolos permanentes pode distorcer a distribuição de carga elétrica em outras moléculas vizinhas, mesmo as que não possuem dipolos (apolares), através de uma polarização induzida.

Figura 3-5: Interação Dipolo–Dipolo Induzido

Fonte: QCUEB (2006)

c) Existência de forças de dispersão (ou forças de London)

As forças de dispersão ocorrem mesmo em moléculas que não possuem momento de dipolo permanente, como por exemplo, o neônio ou o benzeno, em que se verifica a existência de uma força de atração (do contrário, nem o benzeno ou neônio poderiam ser liquefeitos).

A natureza destas forças requer a mecânica quântica para sua correta descrição, mas foi primeiramente reconhecida pelo físico polonês Fritz London, que as relacionou com o movimento eletrônico nas moléculas. London sugeriu que, em um determinado instante, o centro de carga negativa dos elétrons e de carga positiva do núcleo atômico poderia não coincidir.

Esta flutuação eletrônica poderia transformar as moléculas apolares, tal como o benzeno, em dipolos temporários, mesmo que após um certo intervalo de tempo, a polarização média seja

zero. Mesmo que estes dipolos instantâneos não possam orientar-se para um alinhamento de suas moléculas, podem induzir a polarização das moléculas adjacentes, resultando em forças atrativas. Estas são conhecidas como forças de dispersão (ou forças de London) e estão presentes em todas as moléculas apolares e, algumas vezes, mesmo entre as polares.

Figura 3 -6: Representação Esquemática das Forças de Dispersão

Fonte: QCUEB (2006)

3.7.1.2.1 CONCEITUAÇÃO DE POTENCIAL ZETA

O potencial zeta é um indicador útil da carga superficial e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta, maior a probabilidade da suspensão ser estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

Em um campo elétrico, como em microeletroforese, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é denominado potencial zeta.

Quando uma camada de macromoléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial zeta.

Dessa forma, o potencial zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda. Esse potencial pode ser determinado experimentalmente e, como reflete a carga efetiva nas partículas, ele se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão.

A medida do potencial zeta é com frequência a chave para compreender processos de dispersão e agregação em aplicações tão diversas quanto purificação de água, moldes cerâmicos ou a formulação de tintas e cosméticos.

- O potencial zeta é uma medida da estabilidade de uma dispersão coloidal;
- Potencial zeta mais elevado implica dispersão mais estável;
- Valores baixos podem indicar instabilidade coloidal, que pode levar à agregação;
- Contra-íons se acumulam junto à superfície da partícula;
- Devido à difusão, os íons de mesma carga e os de carga diferentes, eventualmente, atingem o equilíbrio;
- No plano de cisalhamento, a diferença de potencial é definida como o potencial zeta.

3.7.1.2.2 CONCEITUAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A concentração do íon determinante do potencial na qual o potencial zeta é zero é definida como o ponto de carga zero. Segundo Stumm (1992), o ponto de carga zero de um óxido é aproximadamente o peso médio dos valores de seus componentes.

São mostrados na Tabela 3-10 alguns valores obtidos por diferentes pesquisadores, e que segundo Stumm (1992), por terem sido obtidos através de diferentes métodos não são necessariamente comparáveis, mas ilustram bem as diferenças de PCZ de alguns óxidos mais comuns.

Tabela 3-8 Valores de PCZ para alguns óxidos comuns causados por ligações ou dissociações de prótons.

MATERIAL	pH NO PONTO DE CARGA ZERO
α -Al ₂ O ₃	9,1
α -Al (OH) ₃	5,0
Hematita (Fe ₂ O ₃)	8,0
α -FeOOH	7,8
Fe ₃ O ₄	6,5
α -Fe ₂ O ₃	8,5
Fe(OH) ₃ amorfo	8,5
Alumina (Al ₂ O ₃)	9,0
Caulinita	4,6
Sílica (SiO ₂)	2,0
Montmorilonita	2,5
Óxido de chumbo (PbO)	10,0

Fonte: STUMM (1992)

Segundo várias publicações consultadas (STUMM, 1992; ESTEVES, 1998; ALMEIDA et al, 2003; GUEDES et al, 2004); uma das características da superfície de um óxido é o seu ponto de carga zero, que se caracteriza pelo valor de pH do meio para o qual a carga superficial se anula; para um valor de pH menor que o PCZ, a carga é positiva e para um valor de pH maior que o PCZ, a carga é negativa.

Segundo Guedes (2004), frequentemente o termo ponto isoelétrico é empregado para designar condições de carga nula sobre partículas coloidais, no entanto, os dois termos referem-se a conceitos diferentes. O ponto isoelétrico representa o pH no qual cargas positivas e negativas da superfície se anulam, enquanto que o PCZ corresponde à ausência de cargas. A diferença entre eles fundamenta-se no número de sítios ionizados quando a carga se anula, ou seja, na força relativa dos ácidos e das bases.

3.7.1.3 CONCEITUAÇÃO DE ADSORÇÃO MÚTUA

A adição de polímeros ao processo de tratamento de água permite a formação de pontes entre partículas, que resultam da adsorção entre as partículas em suspensão e as moléculas de polímeros. Segundo Ferreira Filho (1996), o mecanismo de adsorção mútua envolve a formação de cadeias e pontes entre polímeros que estejam adsorvidos na superfície da partícula. Uma molécula de polímero pode ser definida como um agregado de unidades repetitivas (meros), unidas por ligações covalentes.

A polimerização é um tipo particular de reação química, na qual se partindo de um monômero, ocorre formação de um composto de alto peso molecular (polímero). Para que a reação de polimerização aconteça é necessário que os monômeros tenham no mínimo dois grupos reativos (ou funcionais). No caso de pelo menos um monômero ter mais de dois grupos funcionais é obtido um polímero contendo ligações cruzadas e uma estrutura ramificada conforme mostrada na Figura 3-6.

Estrutura linear

Estrutura ramificada

Figura 3-7 - Estruturas de Polímeros Lineares e Ramificados

Fonte: QCUEB (2006)

Os polímeros podem ser classificados em catiônicos (carga positiva), aniônicos (carga negativa) e não iônicos (carga neutra). São diferenciados segundo seu modo de ação na estabilidade das partículas:

- a) Polímeros aniônicos e não iônicos: geração de pontes entre as partículas já coaguladas e a cadeia do polímero, gerando flocos de maior diâmetro.
- b) Polímeros catiônicos: Agem na neutralização das cargas elétricas superficiais, que envolvem os sólidos em suspensão e propiciam o incremento do tamanho dos flocos, através da formação de pontes.

Segundo Ferreira Filho (1996), a teoria mais aceita para explicar o modo de ação de um polímero na estabilidade de uma partícula é a da formação de ponte química, que postula que uma parte da cadeia do polímero, no caso de um conjunto de moléculas, sofra aderência na partícula, sendo que a parte remanescente pode interagir com as demais partículas. O autor ressalta que pelo fato de certos polímeros apresentarem cargas elétricas, muitas vezes não é possível diferenciar qual o seu modo de ação preponderante, pois um polímero catiônico pode ao mesmo tempo neutralizar parte das cargas de uma partícula e causar aderência na partícula através de sua cadeia polimérica.

As propriedades dos polímeros dependem de diversos fatores, como natureza química, estrutura, peso molecular, polidispersão, etc. O processo de polimerização conduz a formação de cadeias poliméricas de diferentes tamanhos, e conseqüentemente de pesos moleculares diferentes. Segundo Ferreira Filho (1996), é consenso entre os pesquisadores que ainda não há uma base teórica consistente que possibilite a determinação do tipo de polímero ideal e dosagem ótima para determinada aplicação, sendo, portanto, sua escolha definida através da realização de ensaios em escala de laboratório e piloto.

3.7.1.4 CONCEITUAÇÃO DE REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO

A interação existente entre os átomos de água, baseia-se num tipo de interação diferenciada, contando com um dipolo bastante forte, com uma das cargas (positiva) localizada. Este próton pode interagir com as regiões negativas (o oxigênio) de outras moléculas de água, resultando em uma forte rede de ligações intermoleculares. Esta interação ocorre entre átomos de

hidrogênio, ligados a elementos como o oxigênio, flúor ou nitrogênio, com átomos de O, N ou F de outras moléculas. Esta interação é a mais intensa de todas as forças intermoleculares.

Figura 3 -8: Representação Esquemática das Pontes de Hidrogênio

Fonte: QCUEB (2006)

3.7.2 QUÍMICA DOS ÓXIDOS HIDRÓXIDOS NA INTERFACE SÓLIDO- LÍQUIDO

O hidróxido de alumínio, na forma $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, originado da precipitação de sais de alumínio (III) no tratamento de água, apresenta-se no lodo de ETA como uma substância gelatinosa, que se dissolve tanto em ácidos como em bases, isto é, apresenta um comportamento anfótero (que significa do grego, ambos):

Os lodos de ETAS são tipicamente ricos em óxidos, principalmente de ferro e de alumínio (termo usado aqui para, genericamente, designar também hidróxidos e oxidróxidos), sendo suas superfícies recobertas por grupos funcionais hidroxilas na presença de água, sofrendo a ação dos seguintes fatores:

3.7.2.1 EQUILÍBRIO ÁCIDO – BASE;

O comportamento ácido ou básico de um hidróxido de um metal depende do modo de dissociação desse hidróxido na água. Se a dissociação produzir um OH^- , comportar-se-á como uma base, se produzir um H^+ , como um ácido.

Os hidróxidos de metais menos eletronegativos como o $\text{Al}(\text{OH})_3$, embora sejam pouco solúveis em água, por sua característica anfótera, dissolvem-se e reagem, tanto em soluções aquosas de ácidos, indicando sua capacidade de atuar como base, como em soluções aquosas de bases, indicando sua capacidade de atuar como ácidos (QUAGLIANO & VALLARINO, 1985).

3.7.2.2 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS SUPERFICIAIS COM ÍONS METÁLICOS;

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals e interações eletrostáticas, compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas, compostos por tetraedros SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices, que possuem uma estrutura iônica, obrigatoriamente cristalina.

Deste modo, nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente, e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorvido pode ocorrer.

Este conceito de área superficial se aplica aos microporos dos blocos amorfs do hidróxido de alumínio, pois nestes o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorvato, não ocorrendo a adsorção em camadas e sim o preenchimento dos poros com o adsorvato num estado condensado, devido a natureza amorfa de sua estrutura química.

Assim, o hidróxido de alumínio que se originou da precipitação de sais de alumínio em solução levemente alcalina, se redissolve em excesso de íons OH^- , formando o íon $\text{Al}[(\text{OH})_4]^-$ (QUAGLIANO & VALLARINO, 1985).

3.7.2.3 TROCA DE LIGANTES COM ÂNIONS E ÁCIDOS FRACOS – GRUPOS FUNCIONAIS OH – E OH₂⁺

O mecanismo de adsorção pode ocorrer através de troca de ligantes; as hidroxilas superficiais que recobrem a superfície dos óxidos são trocadas por outros ligantes, num processo fortemente competitivo entre os íons OH⁻ com o íon central do ácido de Lewis (teoria do par de elétrons) dos óxidos-hidróxidos, resultando numa reação covalente. Neste mecanismo, a adsorção de ânions ocorre simultaneamente ao descarte do OH⁻, em baixos valores de pH.

Figura 3-9 Formação de complexos superficiais com ligantes (ânions) como uma função do pH.

Fonte: STUMM (1992)

3.7.2.4 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS TERNÁRIOS.

Os compostos de coordenação, também chamados de complexos, são compostos que contém uma ou mais ligações coordenativas. Em soluções aquosas, todos os íons metálicos estão presentes sob a forma de íons hidratados, que são, na maioria dos casos, compostos de coordenação bem definidos.

Uma ligação coordenativa é extremamente covalente em que ambos os elétrons do par ligante são fornecidos por um dos átomos ligados – o átomo doador. Os grupos coordenativos ou ligantes são grupos que ficam ligados ao átomo ou íon central do complexo. Os ligantes de um complexo funcionam como doadores de pares de elétrons (bases de Lewis), enquanto que o átomo ou íon central atua como receptor de par de elétrons, conforme definição de Lewis.

Um aspecto interessante da química de coordenação é o do arranjo geométrico dos átomos de ligantes doadores em torno do metal central, chamada de estereoquímica da esfera de coordenação. Esta é parcialmente ocupada pelos ligantes superficiais, formando os complexos ternários tipo A ou tipo B, quando são formados a partir de ligantes polidentados (formam duas ou mais ligações covalentes).

3.8 - O POTENCIAL DE REMOÇÃO DE FÓSFORO COM LODOS DE ETAS

Os lodos gerados em ETAS têm elevado potencial para remoção de fósforo por adsorção, próprio de sua composição química baseada em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e de sua estrutura amorfa, uma característica que aumenta a área superficial dos sais de alumínio em comparação com a forma cristalina (STUM, 1992; BASTA, 1996; GALLIMORE et al., 1999; ELLIOT et al 2002; REIS, 2002).

De forma geral, os pesquisadores têm considerado que os processos de retenção de fósforo englobam os mecanismos de adsorção e precipitação, sendo os óxidos e hidróxidos de alumínio e de ferro os principais responsáveis por esses processos.

São apresentados, a seguir, estudos sobre a utilização benéfica do lodo de ETA considerando sua capacidade de retenção de fósforo.

3.8.1 UTILIZAÇÃO DO LODO DE ETA COMO MEDIDA DE CONTROLE DE EUTROFIZAÇÃO EM ÁREAS AGROPASTORIS

O maior potencial de eutrofização de águas superficiais ocorre em áreas de intensiva produção animal, provenientes dos resíduos gerados pelos animais e pela própria utilização deste composto em áreas agrícolas, e que atinge os corpos de água devido ao carreamento de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, tanto por escoamento superficial como por lixiviação, comprometendo a qualidade das águas dos mananciais superficiais e subterrâneos, segundo relatório oficial do governo americano (Council for Agricultural Science and Technology, 1996) e relatado em vários trabalhos (PARRY et al 1998; GALLIMORE et al 1999; DAYTON e BASTA 2001; DAO et al 2001).

Segundo Dayton e Basta (2001), dentre as melhores práticas de gerenciamento utilizadas para o controle de carga difusa em áreas agrícolas, a utilização de produtos químicos a base de cal, sulfato de alumínio ou sulfato férrico é tecnologia recomendada como medida para imobilizar o fósforo. A partir da análise de resultados positivos desta aplicação, onde se obteve redução de fósforo de 90mg/L para 10 mg/L pela utilização de sulfato de alumínio e de 90mg/L para 20mg/L pelo uso de sulfato férrico, os autores resolveram investigar a potencialidade de imobilização do fósforo pela utilização de lodo de ETA, em áreas agrícolas adubadas com resíduos de animais, obtendo resultados de remoção de fósforo de 40 a 70%. O estudo relacionou as reduções de fósforo à composição preponderantemente amorfa dos hidróxidos de alumínio e a remoção das formas nitrogenadas (principalmente N-NH_4^+) foi atribuída à elevada capacidade de troca catiônica dos lodos de ETAs utilizados no experimento.

Dao et al (2001) conduziram um estudo para determinar as frações de fósforo removidas pelo lodo de uma ETA, que usava sulfato de alumínio como coagulante, de um resíduo animal bruto e submetido à compostagem. Um quilograma de resíduo continha 2034 mg de fósforo extraível em solução de cloreto de amônio/ácido clorídrico (fósforo reativo solúvel). Os pesquisadores verificaram redução de 0,25 para 0,21 g/g na fração de fósforo extraível pelo fluoreto para o resíduo que não recebeu lodo de ETA e remoções de 0,14g/g quando o resíduo foi tratado com o lodo de ETA. Este praticamente não alterou a concentração de fósforo extraível em NaOH, mas aumentou a fração extraível em citrato-bicarbonato-ditionita. A compostagem não teve efeito sobre a remoção de fósforo reativo solúvel do resíduo e nem na eficácia de remoção desta fração de fósforo pelo lodo de ETA. A redução média de fósforo reativo solúvel era de 39% tanto no resíduo quanto no composto. A compostagem promoveu a dissolução das formas de fósforo extraíveis em fluoreto, transformando-as em frações extraíveis em NaOH. Por outro lado, ocasionou o deslocamento destas frações para formas mais estáveis, que foram extraídas pela solução de citrato-bicarbonato-ditionita.

Os autores concluíram que o uso de um subproduto de um processo de tratamento de água para reduzir o fósforo reativo solúvel de resíduos animais, submetido ou não à compostagem, antes da aplicação em áreas agrícolas, era uma prática gerencial adequada de manuseio e uma estratégia de prevenção à poluição. Esta tecnologia, em combinação com compostagem para estabilizar os compostos nitrogenados do adubo animal, pode reduzir os riscos ambientais de reciclagem de adubo animal na produção agronômica.

Foram estudadas, também, aplicações de co-disposição com lodos de ETEs, para reduzir a lixiviação do fósforo e minimizar seu carreamento para os mananciais superficiais (IPPOLITO, et al, 1999; ELLIOTT et al, 2002; O'CONNOR, et al 2000; IPPOLITO et al 2003; NOVAK e WATTS, 2005).

3.8.2. UTILIZAÇÃO DE LODO DE ETA NA RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS COMO SUBSTITUTIVO DE SOLOS E/OU MATERIAL DE COBERTURA EM OBRAS DE ENGENHARIA

Pesquisas têm mostrado que os lodos de ETAs podem ser utilizados como substitutivos de solos em áreas que necessitam de material de cobertura, tanto para recuperação de áreas degradadas como para finalização de obras de engenharia, como por exemplo, estradas e aterros sanitários (EPA, 1996; LINDSAY, 1998; GALLIMORE, 1999; ELLIOT, 1990, ELLIOT, 1991; BASTA et al, 2000; BASTA et al, 2001).

Elliot et al. (1990) avaliaram as propriedades físico-químicas dos lodos de ETAs em relação a vários parâmetros de interesse agrônomo, tais como concentração de cálcio, de nutrientes (N e P) e carbono orgânico total. Segundo os autores, o lodo de ETA tem potencial de utilização como substituto de solos, devido ao fato de apresentar características similares aos mesmos, pois são constituídos predominantemente por sedimentos e substâncias húmicas, provenientes da água bruta, o que confere uma textura fina e uma boa capacidade de agregação do solo, característica comprovada pelos teores de carbono orgânico total, que estiveram em torno de 30gCOT/kg.

Dayton e Basta (2001) relataram vários estudos que demonstram a aplicabilidade de lodo de ETA como condicionador de solos, por suas propriedades de retenção de água para as plantas, correção de pH e agregação de solos.

Lindsay e Logan (1998) recomendaram, em sua pesquisa de avaliação do potencial de utilização do lodo de ETAs como substituto de solos, que sua utilização seja realizada através de misturas proporcionais com o lodo de ETE, por sua composição rica em nutrientes, já que o lodo de ETA apresenta teores muito baixos tanto de fósforo como de nitrogênio.

Nesta mesma linha, Basta et al. (2000) sugerem que a aplicação de lodos de ETAs no solo, seja preferencialmente em circunstâncias que exijam pouco ou nenhum crescimento vegetal e indicam locais e projetos específicos, tais como recuperação de áreas degradadas, cobertura de aterros sanitários e áreas de aterros em obras viárias.

Para se ter uma idéia do volume necessário desse tipo de aplicação nos Estados Unidos, levantamentos realizados pelo governo americano (USDA, 1997 apud BASTA et al, 2000) mostraram que a necessidade de material de cobertura nos Estados Unidos, em 1997, era de cerca de 150 bilhões de m³ em área degradadas por exploração de jazidas e outros impactos urbanos. Os impactos positivos desse tipo de aplicação recaem tanto em relação à preservação de recursos naturais para obtenção de material de cobertura, que é comumente extraído em jazidas de argilas, como nas conseqüências econômicas decorrentes da redução de custos de obtenção da matéria prima (BASTA et al 2000; DAO et al, 2001; NOVAK e WATTS 2005).

3.8.3.UTILIZAÇÃO DE LODO DE ETA PARA MELHORIA DO CRESCIMENTO DE PLANTAS

Segundo Elliot e Dempsey (1991), o lodo de ETA tem boa aplicação em áreas agrícolas, por sua propriedade de retenção de água para as plantas, correção de pH e fator de agregação do solo. Os autores verificaram que os teores de nutrientes encontrados no lodo eram muito baixos, tanto em relação ao fósforo como ao nitrogênio - 4,4 a 10,0 g de N_{total}/kg. Os teores de carbono orgânico total apresentaram-se em torno de 30gCOT/kg, o que segundo os autores contribui para uma boa agregação dos solos e para a melhoria da capacidade de retenção de água e hidratação do solo condicionado com lodo de ETA.

Elliot e Singer (1998), em sua pesquisa de utilização de lodo de ETAs em um solo rico em alumínio e manganês, atribuíram o aumento da produção de tomates pelo efeito de calagem, obtido pela utilização de lodo alcalino, que ocasionou a elevação do pH do solo de 5,3 para 8,0 e por conseqüência, imobilizou esses metais, reduzindo a toxicidade.

Dayton e Basta (2000) investigaram a potencialidade do uso do lodo de ETA como substituto de solo em áreas degradadas. Os experimentos foram realizados com três tipos diferentes de lodos, em áreas de revegetação com a espécie *Cynodon dactylon*. Para a determinação da

deficiência de fósforo ocasionada pelo lodo de ETA, foram aplicadas quatro diferentes dosagens de fósforo (0, 50, 100 e 200 mgP/kg). O estudo também avaliou a eficácia dos testes de solos para prever a adequação de fósforo em termos de suporte ao crescimento vegetal. Os resultados mostraram que a alta adsorção de fósforo no lodo de ETA era similar à adsorção deste elemento em solos andinos, cuja composição é predominantemente de cinzas vulcânicas. Este tipo de solo exige massiva quantidade de fósforo para elevar a produção de tomates, batatas e milho a níveis ótimos. Segundo os autores, por semelhança, esta prática pode ser necessária quando se usa lodos de ETAs para revegetação de áreas degradadas.

Dayton e Basta (2001) relataram que taxas de aplicação de lodo acima de 10% têm causado deficiência de fósforo em áreas de cultivo. Os autores caracterizaram 17 tipos de lodos provenientes de ETAs de várias municipalidades no entorno de Oklahoma. Destes, 14 eram oriundos de estações que utilizavam sulfato de alumínio como coagulante e três, policloreto de alumínio.

Para avaliar a possibilidade de utilização de lodos de ETAs em áreas de cultivo, os pesquisadores caracterizaram os lodos de acordo com os parâmetros de interesse agrônômico e compararam os resultados obtidos aos valores de referência considerados essenciais ao desenvolvimento e crescimento de plantas, típicos de solos agrícolas, tais como: condutividade, capacidade de troca catiônica, teor de nitrogênio total, teor de carbono orgânico total, densidade e capacidade de retenção de água (DAYTON e BASTA, 2001).

Na Tabela 3–9, são mostrados os resultados das análises físico-químicas dos lodos e os típicos de solos. Verifica-se que o pH dos lodos variou de 5,3 a 7,8. Estes valores são compatíveis com a faixa adequada para crescimento de plantas, que é de 5,0 a 8,0, conforme BOHN et al (1985) apud DAYTON e BASTA (2001).

O parâmetro condutividade elétrica é uma expressão numérica da capacidade da água de conduzir corrente elétrica, e quanto maior a condutividade, mais íons (solutos) estarão presentes no líquido, aumentando o risco de salinização do solo, podendo alterar sua estrutura, com diminuição da permeabilidade e por consequência, afetar o crescimento das plantas. Os resultados de condutividade elétrica variaram de 0,22 a 1,1 dS/m, valor abaixo do limite de 4dS/m.

A capacidade de troca catiônica dos lodos de ETAS variou de 13,6 a 56,5 cmol/kg, com média de 30 cmol/kg, valores maiores que os encontrados para solos típicos, compreendidos entre 3,5 a 35,6 cmol/kg. Os elevados valores de capacidade de troca catiônica obtidos nos lodos de algumas ETAS foram associados à capacidade de suprir cátions para o crescimento de plantas.

A densidade é um parâmetro importante, principalmente para a avaliação da porosidade do solo, que pelos critérios agrônômicos, deve estar acima de 0,75g/cm³. As densidades dos lodos variaram de 0,56 a 1,3g/cm³, com média de 0,9g/cm³. Dos 17 tipos de lodos estudados, seis apresentaram densidades inferiores a 0,75g/cm³, que segundo os pesquisadores, indica um material com elevada porosidade, o que inviabiliza seu uso como substituto do solo ou em áreas agrícolas, devido à baixa retenção de água, com resultados inferiores ao limite mínimo de 100g/kg, ocasionada pela excessiva drenagem que a elevada porosidade acarreta (DAYTON e BASTA, 2001).

Tabela 3-9 - Comparação das propriedades físico-químicas de lodos de ETAs com as de solos adequados ao crescimento de plantas.

Valores de Referência	pH	Condutividade dS/m	CTC cmol/kg	N Total g/kg	COT g/kg	Densidade g/cm ³	Teor de água disponível para plantas g/kg
Lodo de ETAS	5,3 a 7,8	0,22 a 1,1	13,6 a 56,5	1,3 a 18,4	17 a 149	0,56 a 1,3	26 a 416
Valores Médios	7,1	0,5	30	7	63	0,9	139
Solos Típicos	5,0 a 8,0	<4,0	3,5 a 35,6	0,2 a 5,0	<30	1,0 a 1,55	63 a 300

Fonte: DAYTON e BASTA (2001)

Em relação à fitotoxicidade, foram identificados cinco lodos com teores de N-NO₂ acima do limite máximo de 10mg/kg.

Em relação aos teores de nutrientes encontrados nos lodos das ETAs, os resultados obtidos por DAYTON e BASTA(2001) mostraram faixas comparáveis aos níveis de nutrientes do solo e considerados adequados a muitas culturas. Em decorrência da deficiência de fósforo, pela adsorção deste elemento nos óxidos e hidróxidos de alumínio dos lodos das ETAs, necessitar-se-á de dosagem adicional deste nutriente em patamar mínimo ao desenvolvimento das plantas. Com exceção dos níveis de fósforo, nenhum dos lodos foi considerado inadequado baseado em seu teor de nutrientes, pois outras deficiências observadas foram consideradas de fácil correção com fertilizantes.

De uma forma geral, verifica-se que os principais parâmetros utilizados para a avaliação das propriedades físico-químicas dos lodos de ETAs se apresentaram compatíveis com os considerados adequados ao crescimento de plantas.

3.8.4 REMOÇÃO DE FÓSFORO POR DISPOSIÇÃO DO LODO DE ETA NO TRATAMENTO DE ESGOTOS

Na área de saneamento, também existem evidências da elevada remoção de fósforo por meio de lodo residual de sulfato de alumínio (CORNWELL *et al.*, 1987; GALARNEAU e GEHR 1999; MELO *et al.*, 2000; OBERACKER *et al.*, 2002 ; HARRY *et al.*, 2002; SCALIZE, 2003).

Cornwell *et al.* (1987) verificaram reduções de 43% na concentração de fósforo em uma ETE após o lançamento de lodo de ETA, que utilizava sulfato de alumínio como coagulante primário. Neste experimento, realizado em escala real, o lodo foi lançado diretamente na entrada de uma ETE. Os pesquisadores observaram que não houve alteração na DBO; a concentração de sólidos em suspensão totais aumentou de 20 para 40 mg/L; a cor aparente cresceu de 50 para 90 UC e a concentração de fósforo total diminuiu de 7 para 4 mgP/L. Apesar da constatação de redução de fósforo, não foram compreendidas as diferenças de remoções e as correlações existentes entre a remoção de fósforo por sulfato de alumínio amorfo (lodo de ETA) e através de formas cristalinas (matéria prima).

Segundo Galarneau e Gehr (1999) no Canadá, a maioria das estações de tratamento de esgotos remove fósforo por tratamento físico químico, sendo a mais comum, a utilização do sulfato de alumínio e cloreto férrico. Devido ao fato de que várias ETEs no Quebec recebem lodo de

ETA para tratamento conjunto com os esgotos domésticos e industriais, têm sido verificado, em algumas destas estações, que os padrões de lançamento para fósforo têm sido atendidos, sem adição de produtos químicos ou melhoria no tratamento biológico para remoção de fósforo. Investigação experimental em ETE piloto de lodos ativados na África do Sul comprovou melhorias significativas na eficiência de remoção de fósforo do efluente final e no desaguamento de lodo pelo recebimento de lodo de ETA no processo de tratamento de esgotos.

No entanto, é consenso na ETE Franca que o lodo de ETA pode ter seu tratamento em conjunto com o esgoto sanitário, desde que seja introduzido já na fase sólida. Após algumas experiências não bem sucedidas em relação ao desempenho operacional, com queda da eficiência global da estação, a ETE Franca passou a direcionar o recebimento de lodos de ETAs para os digestores secundários (MELO et al, 2000).

Scalizi (2003) analisou a aplicação do lodo de cloreto férrico da ETA-Fonte de Araraquara em uma estação piloto, composta de lagoa aerada seguida de lagoa de sedimentação. Foi verificado que tal resíduo melhorou a qualidade do efluente com relação aos parâmetros: DQO, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), SST, Turbidez, Cor, Amônia, Nitrato, NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl) e Fósforo Total (Tabela 3-10). Ao realizar exame microscópico, o autor não constatou influência negativa do lodo da ETA no conteúdo das lagoas aeradas.

Houve, no entanto, maior produção de lodo, sendo que a quantidade de sólidos sedimentáveis presentes na lagoa que recebeu resíduo de ETA foi, em média, 5,3% maior que na lagoa que não recebeu tal resíduo. A resistência específica apresentada pelo lodo gerado no sistema que recebeu lodo ($1,42 \times 10^{13}$ m/kg) foi menor que aquela do sistema onde isto não ocorreu ($4,44 \times 10^{13}$ m/kg).

Foi constatado que, para uma mesma concentração de sólidos em suspensão totais (128 g/L) no líquido após centrifugação por 30 minutos, foram necessários para a clarificação 2,0 g de polieletrólito/kg de SST para o lodo da lagoa que recebeu o resíduo de ETA e 3,5 g de polieletrólito/kg de SST para o lodo da lagoa sem adição de resíduo.

O pesquisador afirmou que os teores de Fe e Mn na torta do lodo da ETE-Piloto que recebeu o resíduo da ETA, foram praticamente o dobro das apresentadas na lagoa controle. Na lagoa com lodo de ETA e na lagoa sem lodo foram encontrados, respectivamente, os seguintes valores: Ferro – 81,8 e 37,1 g Fe /kg ST e Manganês – 0,7 e 0,3 g Mn/kg ST. Como conclusão, o autor ressaltou que não houve interferências significativas que pudessem impedir o lançamento do resíduo da ETA-Fonte na ETE-Araraquara.

Tabela 3-10: Características do afluyente de lagoas aeradas e do efluente de lagoas de sedimentação, com e sem dosagem de lodo de ETA.

Parâmetros	Afluyente	Efluente	
		Lagoa com aplicação de lodo	lagoa controle
DQO (mgO ₂ /L)	615 – 859	36 - 90	39 – 123
DBO ⁽¹⁾ (mgO ₂ /L)	241 – 349	12 - 33	16 – 32
SST (mg/L)	76 – 306	6 - 18	9 – 31
Turbidez ⁽²⁾ (UT)	Não realizado	15 - 57	15 – 52
Cor (UC)	Não realizado	30 - 61	32 – 77
Amônia (mgN/L)	0,48 - 23,52	não detectado - 0,41	não detectado - 0,49
Nitrato (mgN/L)	0,16 - 0,70	4,72 - 17,36	7,80 – 20,38
NTK (mgN/L)	23,52 - 32,70	2,52 – 5,88	4,20 – 12,60
Fósforo Total (mgP/L)	6,10 - 12,64	3,81 – 5,50	4,60 - 6,74

LEGENDA:

⁽¹⁾ DBO com lodo superou a apresentada na lagoa sem lodo apenas duas vezes em treze determinações

⁽²⁾ Turbidez com lodo superou a apresentada na lagoa sem lodo apenas uma vez em treze determinações

Fonte: SCALIZE (2003)

Galarneau e Gehr (1999) avaliaram os mecanismos de remoção de fósforo de uma água residuária sintética com a utilização de uma suspensão de hidróxido de alumínio. Nessa

investigação experimental, os pesquisadores, através de ensaios de jarros, avaliaram a capacidade de adsorção de fósforo solúvel pelo hidróxido de alumínio.

Os autores não conseguiram elucidar os mecanismos que envolvem o processo de remoção de fósforo pelo precipitado, mas através de uma análise teórica demonstraram que essa remoção não era conseguida por precipitação (como AlPO_4), mas sim por adsorção sobre o $\text{Al}(\text{OH})_3$. Galarneau e Gehr (1999) concluíram, também, que a remoção de fósforo não era dependente do pH, mas estava diretamente relacionada com a quantidade de alumínio em solução.

Os autores constataram a importância do conhecimento da idade do lodo, pois verificaram perda de adsorção devido ao tempo de estocagem, passando de precipitados amorfos para cristalinos.

Oberacker *et al.* (2002) afirmaram que o lodo de ETA era capaz de eliminar fósforo do esgoto por adsorção em óxidos de ferro, e reduzir a formação de H_2S por precipitação de sulfetos férricos. A principal vantagem, segundo os autores, é que não seria necessária a construção de ETLs (Estações de Tratamento de Lodo) nas estações de água, uma vez que poder-se-iam utilizar as instalações de tratamento de lodo da ETE.

Harri *et al.* (2002) apresentaram o estudo de caso de disposição do resíduo rico em alumínio da estação de tratamento de água Norsborg na ETE Himmerfjärden, Noruega. Tal procedimento apresentava-se como uma alternativa para resolver o problema de assoreamento do lago Mälaren, reservatório de água bruta. Este assoreamento tinha sido provocado pelo lançamento do lodo da ETA no reservatório durante anos. O estudo mostrou que o processamento deste resíduo na ETE afetou de forma negativa o adensamento e o desaguamento do lodo digerido. O aumento do volume de resíduos acarretou maior carga de sólidos nos digestores e nas centrífugas. O sistema de tratamento de lodo ficou menos flexível e para o desaguamento, foi necessária uma maior dosagem de polímeros. Tudo isto gerou maiores gastos com produtos químicos e com a disposição do lodo da ETE. Um efeito positivo notado foi que esta prática propiciava redução de fósforo no clarificado. A remoção de fósforo aumentou de 47 para 57% com a adição do lodo de ETA. Além disso, notou-se, no lodo desaguado, diminuição dos teores de alguns metais (alumínio, cromo e zinco). Em longo prazo, a aplicação do resíduo de ETA na ETE seria viável apenas se a capacidade do sistema de tratamento de lodo fosse aumentada.

Os estudos realizados até o momento mostraram que é necessário, sempre que possível, a avaliação das diferentes alternativas de tratamento e disposição de resíduos, para selecionar as mais apropriadas a cada caso em particular, pois fatores como custos e disponibilidade de sistemas ou equipamentos definirão a aplicabilidade ou não de determinado método.

No caso das estações da RMSP, que têm a fase sólida como limitante, são inúmeros os custos decorrentes da disposição de lodos de ETAs em ETEs, desde a necessidade de ampliação das unidades ao aumento dos custos operacionais e de manutenção.

No entanto, em nenhum dos trabalhos pesquisados na revisão bibliográfica, avaliou-se o comportamento dos lodos de ETAS em tratamento terciário para remoção de fósforo de efluentes finais

4 – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – PLANEJAMENTO DA PESQUISA

Os estudos preliminares tiveram papel fundamental no planejamento da pesquisa. Nesta fase, foram elencados os critérios para a escolha das unidades a serem estudadas, a partir de um conjunto de pré-requisitos, que segundo a literatura, possibilitaria um cenário com o mínimo de interferentes que pudessem competir com o hidróxido de alumínio na adsorção do fósforo, tais como: escolha de manancial com baixa concentração de fósforo e de ETA que utilizasse sulfato de alumínio como coagulante, que segundo as várias publicações consultadas, têm maior potencial de adsorção de fósforo do que outros coagulantes.

Em relação aos critérios para a escolha da estação de tratamento de esgotos, optou-se por sistemas de lodos ativados, por ser o mais comum nas grandes metrópoles e mais especificamente na RMSP. Outro critério adotado para a escolha das unidades considerou sua localização geográfica, e possibilidade de utilização e recursos de laboratório no próprio local, que facilitaria o desenvolvimento experimental.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS UNIDADES DE TRATAMENTO ESTUDADAS

4.2.1 CARACTERÍSTICAS DA ETE BARUERI

A ETE Barueri, ilustrada na Figura 4-1, está localizada no município de Barueri, na margem esquerda do rio Tietê, em terreno limitado por este curso d'água e pela estrada de ferro da CPTM. Ela recebe os esgotos da região oeste e centro da cidade de São Paulo e dos municípios de Jandira, Itapevi, Barueri, Carapicuíba, Osasco, Taboão da Serra e partes de Cotia e Embu.

Este sistema possui a maior e mais complexa rede de coleta e transporte de esgotos da RMSP, abrangendo uma área de cerca de 1000 km², na qual estão inseridas 37 bacias, esgotadas pelo sistema de interceptação de Barueri, onde estão presentes os principais rios que atravessam a RMSP: Tietê, Pinheiros, Tamanduateí, Cotia e os reservatórios Billings e Guarapiranga. O efluente final é lançado no Rio Tietê, em trecho de Classe 4.

Atualmente, a ETE Barueri tem capacidade nominal de $9,5 \text{ m}^3/\text{s}$ e trata $6,5 \text{ m}^3/\text{s}$ (média anual de 2005). Estão previstas ampliações até o ano de 2007, para $12,5 \text{ m}^3/\text{s}$, sendo que a configuração final prevista na Revisão do Plano Diretor é de $28,5 \text{ m}^3/\text{s}$ até 2025. O processo de tratamento é por lodo ativado convencional, em nível secundário, apresentando eficiências de remoção médias em torno de 85% de matéria orgânica (DBO) e de 42% de fósforo total, considerando-se os registros dos últimos três anos (SABESP/MTOB, 2003; SABESP/MTOB, 2004; SABESP/MTOB, 2005).

Figura 4-1 – Vista Aérea da ETE Barueri

Fonte: SABESP/MTTB (2005).

4.2.1.1 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS UNITÁRIOS

O processo de tratamento é constituído por duas fases: líquida e sólida, divididas da seguinte forma:

4.2.1.1.1 Unidades da Fase Líquida: Poço Distribuidor e Elevatória Final, Grades Médias Mecanizadas, Caixas de Areia, Decantadores Primários, Tanques de Aeração e Decantadores Secundários.

4.2.1.1.2 Unidades da Fase Sólida: Adensadores por Gravidade, Adensadores por Flotação; Digestores; Condicionamento Químico dos Lodos; Desaguamento Mecânico.

4.2.1.1.1 SÍNTESE DO PROCESSO DE TRATAMENTO DA FASE LÍQUIDA

O esgoto chega a ETE através do Interceptor Tietê Oeste Margem Sul (ITI-6), instalado a cerca de 30 metros de profundidade, que o encaminha ao poço distribuidor, onde é recalcado a uma altura geométrica de cerca de 30m. Por intermédio de quatro conjuntos elevatórios, o esgoto bruto é conduzido às grades mecanizadas e segue para as caixas de areia, tanques de pré-aeração e decantadores primários. A seguir, o esgoto decantado é conduzido ao tratamento biológico, constituído por oito tanques de aeração, projetados para operar como reatores tendendo a mistura completa, havendo, entretanto, possibilidades físicas para que quatro unidades possam operar sob regime tendendo a fluxo de pistão. A separação da massa biológica dos tanques de aeração realiza-se em decantadores secundários circulares, sendo o efluente lançado no Rio Tietê, em trecho enquadrado na legislação como Classe 4.

4.2.1.1.2 SÍNTESE DO PROCESSO DE TRATAMENTO DA FASE SÓLIDA

Os lodos dos adensadores por gravidade e dos flotadores são encaminhados aos digestores anaeróbios. Os lodos digeridos, com teor de sólidos de cerca de 2% a 3 %, recebem um condicionamento com polímero e cloreto férrico, com a finalidade de melhorar suas condições de desaguamento. Este é efetuado pelos filtros prensa, onde o lodo condicionado é injetado entre placas de 4 m² cada, transformando-se em uma "torta de lodo", cujo teor de sólidos atinge cerca de 25 a 30%. O sistema é composto, basicamente, por bombas de alta pressão, dois filtros-prensa com 151 placas cada um e quatro correias transportadoras para a torta. Após o desaguamento, os lodos são transportados para disposição em aterro sanitário.

Apresenta-se, a seguir, um esquema da estação de tratamento de esgotos de Barueri (Figura 4-2).

Figura 4 - 2 – Fluxograma Esquemático da ETE Barueri

Fonte: SABESP/ MTTB (2005).

4.2.2 CARACTERÍSTICAS DA ETA ALTO COTIA

4.2.2.1 BREVE HISTÓRICO DA BACIA

A bacia hidrográfica do Rio Cotia, que abastece a zona oeste da RMSP, possui dois sistemas operados pela SABESP: Alto e Baixo Cotia.

A ETA ALTO COTIA pertence ao sistema produtor de água do Alto Cotia, que está localizada na Bacia do Alto Tietê – UGRHI – 06. A água que abastece o sistema é proveniente da represa Pedro Beicht, formada pelos rios Capivari e Cotia do Peixe, em área protegida pela reserva Florestal do Morro Grande, com 10 mil hectares de Mata Atlântica.

Através do Rio Cotia, segue até a represa da Graça (Figura 4-3), onde é feita a captação de água bruta e transportada para ETA, que é responsável pelo tratamento para fins de abastecimento de 380 mil habitantes de Cotia, Embu Guaçu, parte do município de Embu e Vargem Grande Paulista, regularizando uma vazão de $1,0\text{m}^3/\text{s}$ (ZUFFO, 1998).

Figura 4 -3 - Fotografia a montante da Barragem da Represa das Graças – Captação da ETA
Alto Cotia

4.2.2.2 DESCRIÇÃO DA ETA ALTO COTIA

A ETA Alto Cotia (Figura 4-4) está situada a sudoeste da RMSP, no município de Cotia. É classificada como instalação do tipo convencional ou de ciclo completo, com unidades de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. Possui capacidade nominal de $1,2 \text{ m}^3/\text{s}$, com média mensal de $0,96 \text{ m}^3/\text{s}$ em 2004. Atualmente, a ETA opera em 7,5 horas por dia, com vazão média de $1,0 \text{ m}^3/\text{s}$ (SABESP/MATC, 2006).

Figura 4-4 – Vista Aérea da ETA Alto Cotia

Fonte: SABESP/MATC (2006)

O sistema do Alto Cotia é composto pelas seguintes unidades principais, mostradas esquematicamente na figura 4-5:

- 1- Barragem da Graça;
- 2 - Adufa (controle de vazão da água);
- 3 -Adutora de concreto de água bruta (gravidade);
- 4-Floculador da adutora de concreto;

- 5 - Canal de água floculada (da adutora de concreto);
- 6 - Elevatória de água bruta EEAB (sistema novo);
- 7 - Adutora de aço da EEAB (sistema novo);
- 8 - Caixa de mistura (coagulação do sistema novo);
- 9 - Saída da caixa de mistura;
- 10 - Tubulação de alimentação dos floculadores do sistema novo sobre o decantador;
- 11 - Floculador do sistema novo;
- 12 - Decantadores (sistema novo e velho);
- 13 - Canal de água decantada;
- 14 - Filtros de gravidade;
- 15 - Poço de sucção das elevatórias de água tratada EEAT;
- 16 - Caixa de correção da água final (pH, Cloro e Flúor);
- 17 - Elevatória de água tratada EEAT;
- 18 - Reservatório de água tratada RD;
- 19 - Saída da RD (Adutora de aço de 1000 mm).

Figura 4-5 – Corte esquemático da ETA Alto Cotia
 Fonte: SABESP/MATC (2006)

A ETA Alto Cotia não possui sistemas de remoção de lodo por via mecanizada ou hidráulica e, em geral, a sua remoção é efetuada em batelada. Assim sendo, após um período de operação do decantador, em geral da ordem de 150 a 180 dias, este é colocado fora de operação, sendo realizada a sua descarga. Esta descarga, evidentemente, implica em perda de um volume de água significativo. Neste caso, não apenas água, mas também todos os sólidos acumulados em seu interior durante o período de operação.

Para agravar a situação, a ETA Alto Cotia, sofre com a obsolescência das estruturas físicas existentes nos sistemas de tratamento de água, que remontam ao início do século na maior parte das grandes estações da RMSP; sistemas de decantação sem mecanismos de separação de lodo, sistemas de lavagens de filtros em circuitos abertos, remoção manual de lodo e em função disso, altos tempos de descarte, enormes volumes de águas descartadas durante a retirada do lodo, devido ao fato de que no descarte não há como separar a água potável que se encontra nos decantadores, sendo todo o volume descartado.

Para ilustrar o processo manual de remoção de lodo de decantadores de estações de tratamento de água, mostra-se, através da Figura 4-6, o método ainda em vigor na maioria das estações, incluindo a ETA Alto Cotia, objeto do presente estudo.

Figura 4 -6 Fotografia da limpeza manual de decantador da estação de tratamento de água do Alto Cotia

4.2.2.2.1 Dosagens de Sulfato de Alumínio

Levantou-se, nesta etapa, o consumo e as características principais do sulfato de alumínio utilizado na ETA Alto Cotia. Segundo FONTANA (2004), o processo de compra do sulfato de alumínio na Sabesp é centralizado na cidade de São Paulo e o produto analisado no Laboratório de Material de Tratamento da Divisão de Controle de Qualidade da Sabesp – TCCQ, quanto às características de toxicidade e demais condições exigidas para o fornecimento e recebimento do produto conforme a série de normas, especificações e procedimentos (NBR 11.176; 11.177; 11.178; 11.179; 11.180; 11.181 e 11.182) da ABNT. O sulfato de alumínio utilizado no tratamento apresenta-se em forma granulada, conhecido como alúmen, cuja fórmula química é $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, e com as seguintes características médias, segundo avaliação do laboratório referido anteriormente:

Alumínio solúvel (Al_2O_3)	14 %
Ferro solúvel (Fe_2O_3)	2,5 %
Material insolúvel	6,0 %
Acidez livre	< 0,5 %

A coagulação na ETA Alto Cotia é realizada na faixa de pH de 5,0 a 8,0, sendo que o alúmen reage com a alcalinidade natural na proporção de 1 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ para 0,44 mg/L de alcalinidade, da seguinte forma:

A aplicação da solução de sulfato de alumínio se dá num dispositivo de mistura rápida, constituído de uma calha Parshall, junto à entrada do floculador. Nesta etapa, é adicionado, também como auxiliar na floculação, polímero aniônico. Na Tabela 4 -1, são mostrados os consumos de produtos químicos na ETA Alto Cotia nos últimos doze meses. O polímero aniônico utilizado na ETA Alto Cotia como auxiliar de coagulação/floculação, nos períodos de chuva, quando a turbidez é mais elevada, apresenta baixa densidade de cargas e alto peso molecular, segundo informações do fabricante - Referência AN 905 PWG, empresa SNF do Brasil.

Tabela 4-1 Síntese do consumo médio de produtos químicos utilizados na ETA Alto Cotia

Fonte: SABESP/MATC (2006)

ANO	SULFATO DE		POLÍMERO	
	ALUMÍNIO		ANIÔNICO	
	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L
2005	95.068	18	84	0,04
2006	144.578	25	27	0,01

4.3 CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

A metodologia adotada nesta etapa, consistiu em levantar os laudos do monitoramento realizado na Barragem da Represa das Graças, montante da captação da ETA Alto Cotia e comparar os valores dos parâmetros monitorados com os limites máximos estabelecidos pela Resolução 357/05 do CONAMA.

Para o levantamento das características da água bruta, utilizaram-se os dados fornecidos por duas fontes oficiais: SABESP, responsável pelo tratamento da água e CETESB, responsável pelo monitoramento da qualidade da água dos corpos hídricos do Estado de São Paulo.

Para a obtenção destas informações, foram utilizadas formas diferenciadas de acesso. Consultou-se o Relatório de Qualidade de Águas Interiores da CETESB de 2005 pela Internet, onde foram obtidos os laudos de monitoramento, referentes às análises realizadas em amostras coletadas com frequência bimestral. Os laudos das coletas semestrais realizadas pela SABESP foram solicitados por meio de ofício, que foi encaminhado aos gerentes das várias áreas envolvidas.

Para a análise crítica dos laudos de monitoramento da qualidade da água bruta, o procedimento adotado baseou-se na seleção dos parâmetros que ultrapassaram os limites máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05.

4.4 COLETA, PRESERVAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO LODO GERADO NA ETA ALTO COTIA

As amostras do lodo da ETA Alto Cotia foram caracterizadas através da realização de análises para determinação dos parâmetros físico-químicos e mineralógicos. Segundo Cordeiro (1999), a diversidade de caracterização dos lodos mostra a necessidade de ações de forma praticamente individualizada para a solução dos tratamentos de resíduos. Por este motivo, o conhecimento das características qualitativas e quantitativas dos lodos gerados em estações de tratamento de água é de fundamental importância para a solução dos problemas de disposição adequada dos resíduos de ETAs.

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As amostras de lodo de ETA, submetidas ao teste de jarros, foram compostas e coletadas com o amostrador de fundo (Figura 4-7) e preservadas segundo as técnicas descritas no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, publicado pela APHA; AWWA; WEF (2005).

Figura 4-7 - Fotografia do Amostrador de Fundo Utilizado para Coleta de Lodo do Decantador

É importante ressaltar que, no início da pesquisa, as amostras foram coletadas com a ajuda de uma vara de manto graduada, com capacidade de 0,5 litros. No entanto, este procedimento mostrou-se extremamente vagaroso e ineficaz, pela necessidade de grandes quantidades de lodo para os ensaios de jarros. Foram realizadas análises para determinação dos seguintes parâmetros: pH, fósforo solúvel e total, série de sólidos, metais e semi-metais (Al, Fe_{TOTAL}, Fe_{solúvel}, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr³⁺, Hg), série nitrogenada, sulfeto e sulfato segundo o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WEF, 2005).

TABELA 4 -2 – MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO LODO DA ETA

Parâmetros	Código de Referência EPA (2006), exceto onde indicado (*)	Método
pH	9040 C	Eletrométrico
Alumínio	6010B	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)
Cádmio	6010B	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)
Chumbo	6010B	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)
Cobre	6010B	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)
Cromo	6010B	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)
Fósforo Total	4500-P – B e E*	Digestão e colorimetria com ácido ascórbico
Fósforo solúvel	4500-P – E*	Colorimetria com ácido ascórbico
Mercúrio	6010B	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)
Sólidos Totais	2540G*	Gravimetria
Sulfato	9056	Cromatografia de íons
Zinco	6010B	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)

* APHA; AWWA; WEF (2005)

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

As técnicas empregadas nas determinações foram a Difração de Raios X (determinação da composição cristalina do solo) e a Fluorescência de Raios X (determinação dos teores de óxidos). Para estas determinações, foram coletadas amostras de lodos de diferentes idades, de forma a serem obtidas informações sobre a variação da composição mineralógica ao longo do tempo de armazenamento do lodo nos decantadores da ETA.

A primeira amostra foi coletada no dia 14/12/2005, data da lavagem do decantador número 03, cujo tempo de detenção era de 150 dias. Após o esvaziamento do decantador, fez-se o quarteamento da amostra com o auxílio de pás e enxadas e coletou-se o lodo.

No laboratório, foi determinada a concentração de sólidos totais, resultando em 43.100 mg/L. Esse lodo, de consistência pastosa, cor negra, apresentava odor forte, característico de matéria orgânica em putrefação, que dificultou o manuseio e as condições de conforto para a realização dos ensaios. O lodo foi colocado em cápsulas de porcelana e seco em estufa a 120°C por um período de 24 horas. Foi necessária a secagem de aproximadamente 5 litros de lodo para a obtenção de 100 gramas de sólidos secos para as determinações mineralógicas, sendo 80 g para a difração e 20 g para a fluorescência de raios-X.

A amostra 2 foi constituída por um lodo com tempo de detenção de 30 dias. Foi caracterizada em termos de concentração de sólidos totais, resultando em um valor de 2.930 mg/L. Esse lodo tinha consistência líquida, cor marrom avermelhada e apresentava-se inodoro. Foi coletada com um amostrador de fundo, mostrado na Figura 4-6.

As determinações mineralógicas foram realizadas por meio do método de pó, que implicou num pré-preparo das amostras antes do envio para as análises por difratometria e fluorescência de raios-X. Devido à baixa concentração de sólidos desse lodo, foi necessária a coleta de um volume de aproximadamente 50 Litros de lodo para a obtenção de uma amostra de 100 gramas de sólidos em base seca.

Para agilizar o processo de obtenção da amostra, utilizou-se uma centrífuga FANEM modelo Excelsa 3, com capacidade para 08 cubetas de 50 mL cada, para a remoção do líquido livre e redução do tempo de secagem. Após a separação física do lodo, obteve-se uma amostra de

consistência pastosa, que foi dividida em várias cápsulas de porcelana e secas na estufa a 120°C, por um período de 24 horas.

As análises mineralógicas foram realizadas pelo Laboratório Tecnológico do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Universidade de São Paulo, utilizando-se um difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICCD – *International Centre for Diffraction Data* (2003).

4.5 – COLETA, PRESERVAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE FINAL DA ETE BARUERI

As amostras de efluente final, submetidas aos testes de jarros, provenientes da estação de tratamento de esgotos de Barueri, foram compostas e coletadas no ponto de amostragem numero 08, eixo 10 (indicado no desenho esquemático da Figura 4 - 8). Os métodos analíticos empregados estão discriminados na tabela 4 -3.

TABELA 4 -3 – MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO
DO EFLUENTE FINAL DA ETE

Parâmetros	Unidade	Código de Referência *	Método*
pH	U pH	4500-H ⁺	Potenciometria
Alumínio	mg Al/L	3111-D	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Bário	mg Ba/L	3111- D	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Cádmio	mgCd/L	3113-B	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Chumbo	mgPb/L	3111-B	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Cobre	mgCu/L	3111-B e C	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Cromo Trivalente	mgCr ³⁺ /L	3111-B e C	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Ferro	mg Fe/L	3111-B e C	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Fósforo Total	mg P/L	4500-P-B e 4500-P.E	Digestão/ácido ascórbico
Fósforo solúvel	mg P/L	4500-P – E	Colorimetria com ácido ascórbico
Manganês	mg/L	3111B	Espectrofotometria Absorção atômica/chama
Mercúrio	(µgHg/L)	3112B	Absorção atômica/gerador de hidreto
Nitrogênio Kjeldahl Total	mg /L	4500-Norg -B	Digestão, destilação e potenciometria
Nitrato+Nitrito	mgN/L	4500-NO ₃ ⁻ -E	Redução com cádmio
Nitrito	mgN/L	4500-NO ₂ ⁻ -B	Colorimetria
Sólidos Totais	mg/L	2540-B	Gravimetria
Sólidos Fixos	mg/L	2540-B	Gravimetria
Sólidos Voláteis	mg/L	2540-B	Gravimetria
Sulfato	mgSO ₄ ²⁻ /L	4500-SO ₄ ²⁻ -E	Turbidimetria
Sulfeto	mg /L	4500-S ²⁻ -F	Pré-tratamento da amostra e Método iodométrico
Zinco	mg/L	3111B	Espectrofotometria Absorção atômica

Fonte: APHA, AWWA, WEF (2005)

PONTO DE AMOSTRAGEM (PONTO 8_ EIXO 10)

Figura 4-8 – Desenho Esquemático com a localização dos Pontos de Amostragem da ETE Barueri com destaque para o local onde se coletou o efluente final

Fonte: MTTB/SABESP, 2006

4.6 TEORES DE FÓSFORO DO LODO DA ETA DO ALTO COTIA ARMAZENADO EM DIFERENTES TEMPOS NO DECANTADOR

Durante os ensaios preliminares, observou-se que as concentrações de fósforo no lodo da ETA Alto Cotia apresentavam-se muito variáveis, tendo sido constatados resultados acima de 20 mgP/L, apesar de serem oriundas de um manancial de boa qualidade.

Verificou-se, também, que as concentrações de fósforo na água bruta eram muito baixas, muitas vezes abaixo do limite de detecção do método analítico, o que levantou a hipótese de que altos tempos de detenção nos decantadores favoreciam a adsorção de fósforo no lodo da ETA.

Para a investigação desta hipótese, avaliou-se o procedimento de lavagem dos decantadores e levantaram-se as datas e as frequências de lavagem. Coletaram-se amostras de lodo em cada uma destas datas e realizaram-se as análises para a determinação do teor de fósforo.

4.7 - VARIÁVEIS INTERVENIENTES NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DO EFLUENTE DA ETE BARUERI PELO LODO DA ETA DO ALTO COTIA

Para a avaliação das variáveis de influência na remoção de fósforo do efluente final da ETE Barueri pelo lodo da ETA Alto Cotia foram realizadas 30 baterias de ensaios, totalizando 180 testes de jarros, tabeladas no Anexo 1. São apresentados, a seguir, os procedimentos adotados para a avaliação de cada uma das variáveis intervenientes no processo de remoção de fósforo do efluente da ETE Barueri pelo lodo da ETA Alto Cotia consideradas: tempo de permanência do lodo nos decantadores; dosagem de lodo; tempos de mistura e de sedimentação; uso de polímero na coagulação/floculação da água bruta; pH; cargas elétricas das partículas de lodo e teor de matéria orgânica do lodo.

4.7.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PERMANÊNCIA DO LODO NOS DECANTADORES DA ETA.

Para a avaliação da influência que o tempo de armazenamento do lodo nos decantadores da ETA pode ter sobre a capacidade de remoção de fósforo, adotou-se o seguinte procedimento:

- Solicitou-se à gerência da ETA, a interrupção da adição de polímeros, de forma que não houvesse interferentes além da variável estudada;
- Foram coletadas amostras de lodo a partir da última data de lavagem do decantador numero 03 da ETA Alto Cotia, que ocorreu no dia 18/04/06, com frequência semanal, totalizando um período de 44 dias de amostragem do lodo, sem influência da adição de polímeros. Em seguida, foram realizados os ensaios para avaliação da remoção de fósforo em testes de jarros.
- Para este ensaio, foi utilizado o equipamento para teste de jarros disponível na ETE Barueri. Este aparelho, mostrado na Figura 4-9, vem acompanhado de uma curva característica de gradientes em função de rotação por minuto, com possibilidade de variar a rotação dos agitadores.
- O procedimento desses ensaios consistiu em colocar uma mistura lodo-efluente final, com dosagem fixa de 100 mg de lodo/Litro de efluente em copos Griffin. A seguir, alterou-se o pH com a utilização de solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou ácido sulfúrico 0,05M, de forma a se obter valores de 4,0 a 7,0, em incrementos de uma unidade. O tempo de mistura foi de 30 minutos e o gradiente de 40 s^{-1} . Resolveu-se investigar apenas o intervalo de pH de 4,0 a 7,0, pois em valores superiores, seria necessária a introdução de um álcali.
- O efluente final permaneceu em repouso no próprio recipiente (copo Griffin) por 30 minutos. Verificou-se alteração do pH, que ocorreu provavelmente devido à adição do lodo de ETA, que apresenta pH menor que o do efluente da ETE. Após o período de agitação e sedimentação, foram retiradas amostras para determinação das concentrações de fósforo total e solúvel, pH e turbidez, segundo o APHA; AWWA; WEF (2005).

Figura 4-9 – Fotografia do equipamento do *jar test* utilizado nos ensaios de remoção de fósforo com lodo de ETA

4.7.2 INFLUÊNCIA DOS TEMPOS DE MISTURA E SEDIMENTAÇÃO

Através da variação dos tempos de sedimentação, avaliou-se o comportamento do processo de remoção de fósforo. Para essa etapa, foi fixada a dosagem de lodo de ETA em 30 mg por litro de efluente de ETE e variados os valores de pH de 4,5 a 7,0, em incrementos de 0,5 unidade.

Este ensaio foi realizado em duas séries diferenciadas pelo tempo de mistura. A primeira série foi ensaiada com 15 minutos de mistura, e a segunda, com 30 minutos. Os tempos de sedimentação avaliados foram 15 minutos, 30 minutos, 1 hora e 4 horas. Foi utilizado 40 s^{-1} de gradiente para mistura.

A avaliação da influência do tempo de mistura na remoção de fósforo foi realizada através de dois ensaios, com as mesmas condições operacionais - dosagem de lodo de 100 mg/L, 44 dias de tempo de permanência do lodo no decantador, 30 minutos de sedimentação, 40 s^{-1} , pH de 4,0 a 7,0 – um com 30 minutos e outro com 24 horas.

4.7.3 INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE LODO NA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Para esta etapa de avaliação, foram variadas as dosagens de lodo de ETA de 29 a 213 mg sólidos secos (SS) por litro de efluente e valores de pH em intervalos de 4,0 a 7,0, em incrementos de uma unidade. O lodo utilizado nesta etapa tinha permanecido 94 dias no decantador da ETA.

As outras condições operacionais foram mantidas, gradiente de 40 s^{-1} , 30 minutos de mistura e 30 minutos de sedimentação. Foram retiradas amostras de 50 mL dos sobrenadantes para determinação das concentrações de fósforo solúvel.

4.7.4 INFLUÊNCIA DO USO DE POLÍMERO NA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

Para avaliar a influência do pH e do uso ou não de polímero na coagulação/floculação da água bruta na remoção de fósforo com o lodo de ETA, foram comparados os ensaios das bateladas anteriores com os da etapa sem adição de polímero, mantidas as mesmas condições operacionais: 40 s^{-1} , 30 minutos de mistura e 30 minutos de sedimentação. Foram selecionados para essa avaliação, os ensaios de números 11 (com polímero) e 30 (sem polímero).

4.7.5 INFLUÊNCIA DO pH E DAS CARGAS ELÉTRICAS DAS PARTÍCULAS DO LODO

Para averiguar a influência do pH e das cargas elétricas das partículas de lodo na remoção de fósforo, foram realizados ensaios com diferentes dosagens de lodo, tempos de mistura, de sedimentação e de permanência dos lodos nos decantadores, com e sem polímero, variando o pH de 4,0 a 7,0. Para as medidas de potencial zeta das suspensões, foi usada a técnica ESA (Electrokinetics Sonic Amplitude), que permite a determinação do potencial para suspensões com até 10% em volume de sólidos. A técnica é baseada no efeito eletro-acústico que se produz, quando um campo elétrico alternado de alta frequência é aplicado sobre dois eletrodos imersos em uma suspensão de partículas carregadas.

A força devido ao campo aplicado deforma de forma periódica a distribuição das cargas móveis da dupla camada elétrica de cada partícula, promovendo um movimento alternado entre a partícula e a dupla camada elétrica. Este deslocamento alternado de cargas produz uma variação de pressão nas vizinhanças da superfície dos eletrodos, criando assim uma onda sonora de mesma frequência que o campo elétrico.

A amplitude dessa onda sonora é função das cargas deslocadas por cada partícula, da concentração das partículas e do campo elétrico aplicado. A amplitude relativa da onda sonora gerada por essa técnica é chamada de ESA, que é detectada graças a um sensor piezoelétrico que fornece um sinal elétrico proporcional à amplitude da onda sonora medida.

O equipamento utilizado foi o Zetasizer 3000 da Malvern Instruments Ltd., pertencente ao laboratório da ETA Guaraú da SABESP.

4.7.6 – INFLUÊNCIA DA MATERIA ORGÂNICA NA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Para essa avaliação, foram coletadas amostras de lodo provenientes de diferentes tempos de permanência do lodo nos decantadores. Analisou-se, através da determinação da parcela volátil dos sólidos, a quantidade de matéria orgânica do lodo.

5. RESULTADOS

5.1 – CARACTERÍSTICAS DA AGUA BRUTA

A água que abastece a ETA Alto Cotia é considerada uma das melhores da RMSP, porém pela avaliação dos laudos de qualidade da água bruta emitidos pela CETESB (2005), verifica-se que o manancial tem apresentado parâmetros em desconformidade com seu uso, evidenciando contaminação do manancial por ações antrópicas.

Tabela 5.1 – Resultados dos parâmetros e indicadores de qualidade das águas na barragem Nossa Senhora das Graças, junto à captação do Sistema Alto Cotia, ponto de monitoramento COGR 00900 da CETESB

ANO DE 2005			Monitoramento SABESP			Monitoramento CETESB		
Parâmetro	Unidade	Padrão CONAMA CLASSE 1	Máximo	Mínimo	médio	máximo	mínimo	Médio
pH	U pH	Entre 6 e 9	6,7	6,5	6,6	6,9	5,9*	6,6
Alumínio	mgAl/L	0,1	0,03	<0,02	0,03	1,05*	0,28*	0,63
Fósforo Total	mgP/L	máximo 0,02	0,05*	0,02	0,03	0,93	0,57	0,74
OD	mg/L	mínimo 6	7,7	7,1	7,5	8,6	5,9*	7,9
DBO	mgO ₂ /L	3	7,3*	5*	7,1	4*	3	3
Parâmetros Ecotoxicológicos	-	Não tóxico	Não realizado			Apresentou toxicidade crônica em 4 das 6 análises anuais		
Clorofila-a	µg/L	Máximo 10		<10		9,4	2,9	6,1

Fonte: (CETESB, 2005; SABESP, 2005).

*resultados que excederam o limite máximo da legislação CONAMA n° 357/05

5.2 – CARACTERÍSTICAS DO LODO GERADO NA ETA-ALTO COTIA

Os resultados dos laudos analíticos obtidos das amostras de lodo dos decantadores em operação de descarga e lavagem são mostrados na Tabela 5-2. Foram também comparados com as características dos lodos de outras estações de tratamento de água que utilizam o sulfato de alumínio como coagulante.

Na Tabela 5-3 são mostrados os resultados das análises por fluorescência de RAIOS – X.

Tabela 5-2 Características físico-químicas do lodo da ETA Alto Cotia e comparação com os valores encontrados na revisão bibliográfica.

Parâmetros	Unidade	ETA Alto Cotia ⁽¹⁾ (2005)	Resumo da Revisão bibliográfica ⁽²⁾
pH	U pH	5,8 a 6,1	5,8 a 7,6
Sólidos Totais	mg/L	1.114 a 25.826	1.100 a 81.575
Alumínio	mgAl/kg	63.689 a 95.541 ⁽³⁾	1.700 a 171.769
Cádmio	mgCd/L	0,01 a 0,02	0,01 a 0,14
Chumbo	mgPb/L	<0,01	0,50 a 2,66
Cobre	mgCu/L	0,1 a 0,7	0,06 a 2,06
Cromo	mgCr/L	Não realizado	0,35 a 3,82
Mercúrio	(µgHg/L)	0,6 a 1,3	0,1 a 1,3
Zinco	mgZn/L	0,1 a 0,9	0,1 a 4,25
Sulfato	mgSO ₄ ²⁻ /L	Não realizado	1.010
Fósforo Total	mgP/L	2,1 a 20,2	2,1 a 33,7
Fósforo Solúvel	mgP/L	0,01 a 6,0	0,01 a 6,0

LEGENDA:

⁽¹⁾ Média das análises realizadas em 2005

⁽²⁾ Síntese da caracterização do lodo de decantadores realizados por diversos autores.(Cordeiro,1993; Andrade, 2005; Barbosa ,2001; Barroso et al ; 2001)

⁽³⁾Sabesp/Consórcio Tecnopar, 2004

Dos resultados mostrados na tabela 5-2, verifica-se que para cada parâmetro, há uma larga faixa de valores. Segundo YUZHU (1996), esta característica está relacionada à operação da ETA e às características da água bruta, que variam sazonalmente, tendo sido verificados que nos períodos de chuvas, os parâmetros de controle de qualidade de água como sólidos em suspensão e turbidez, apresentam elevados valores, relacionados com o escoamento superficial. Em consequência, são utilizadas maiores dosagens de sulfato de alumínio, que repercute em elevadas faixas de valores para vários parâmetros, sobressaindo-se alumínio e sólidos. Nesses períodos de chuva, são acrescentados ao processo de tratamento da ETA Alto Cotia, polímero aniônico como auxiliar da floculação, que também contribui para diferenças na caracterização do lodo.

Durante o período de estiagem, a qualidade da água, em relação a sólidos e turbidez, melhora significativamente e, em consequência, são utilizadas menores dosagens de produtos químicos.

Em relação ao fósforo, as grandes variações são decorrentes do tempo de permanência do lodo no decantador na época da amostragem, a exemplo das concentrações de fósforo total encontradas no lodo de 2,1 a 20,2 mgP/L, que correspondem a lodos com idades de 45 dias e 150 dias, respectivamente. São mostrados, na Tabela 5-3, os ensaios de caracterização mineralógica de duas amostras de lodo, com diferentes tempos de permanência nos decantadores.

Os ensaios de difração de RAIOS-X mostraram que os minerais presentes no lodo da ETA do Alto Cotia são: caulinita, quartzo e gibbsita. No Anexo 3, são mostrados os difratogramas (cor vermelha) das amostras de lodo avaliadas, onde são assinaladas as linhas de difração correspondentes às fases identificadas, cada fase em uma cor distinta.

Tabela 5.3 – Características físico-químicas de duas amostras de lodo da ETA Alto Cotia com diferentes tempos de permanência nos decantadores e comparação com os valores encontrados na revisão bibliográfica para a ETA Guaraú.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO LODO	CONCENTRAÇÃO DE LODO		CONCENTRAÇÃO DE LODO
	ETA ALTO COTIA		ETA GUARAU ⁽¹⁾
	150 dias	30 dias	<30 dias descarte contínuo
Na ₂ O	0,03	0,11	0,08 a 0,10
MgO	0,14	0,35	0,15 a 0,29
Al ₂ O ₃	41,8	39,5	19,7 a 31,0
SiO ₂	25,9	24,1	18,6 a 21,9
P ₂ O ₅	0,83	0,84	-
SO ₃	2,95	3,02	-
Cl	0,87	1,37	-
K ₂ O	0,49	0,58	0,61 a 0,97
CaO	0,78	0,51	0,03 a 0,13
TiO ₂	0,75	0,81	0,52 a 0,77
V ₂ O ₅	-	0,02	-
Cr ₂ O ₃	0,02	0,03	-
MnO	0,17	0,17	0,18 a 0,27
Fe ₂ O ₃	25,1	28,3	8,17 a 29,48
CuO	0,02	0,03	-
ZnO	0,01	0,02	-
Ga ₂ O ₃	0,01	0,01	-
Br	-	0,08	-
SrO	0,03	0,01	-
ZrO ₂	0,04	0,05	-
PbO	0,02	0,02	-
ThO ₂	-	0,06	-

Fonte: ⁽¹⁾ UENO et al (2005)

5.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE FINAL DA ETE BARUERI

Nas Tabelas 5-4 a 5-5, respectivamente, apresentam-se concentrações médias de fósforo e DBO do afluente e efluente da ETE Barueri, bem como as eficiências médias de remoção destes parâmetros, referentes aos anos de 2003, 2004 e 2005.

Tabela 5.4 – Eficiência de remoção de fósforo total na ETE Barueri

Período	Concentração de Fósforo total		Remoção (%)
	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	
2003	5	3	41
2004	6	4	41
2005	7	3	45

Fonte: SABESP /MTTB (2005)

Tabela 5.5 – Eficiência de remoção de DBO na ETE Barueri

Período	DBO ₅		Remoção (%)
	Afluente (mgO ₂ /L)	Efluente (mgO ₂ /L)	
2003	243	29	88
2004	254	41	84
2005	298	53	81

FONTE: SABESP /MTTB (2005)

A Tabela 5.6 mostra a composição média do esgoto bruto e do efluente tratado da ETE Barueri

Tabela 5.6 – Composição média do esgoto bruto e efluente tratado da ETE Barueri –
Abril/05 a Março/06

Parâmetro	Afluente	Efluente
Cádmio ($\mu\text{gCd/L}$)	6	4
Chumbo ($\mu\text{gPb/L}$)	20	10
Cobre total ($\mu\text{gCu/L}$)	166	39
Cromo ⁺⁶ ($\mu\text{gCr}^{6+}/\text{L}$)	5	2
Ferro total (mgFe/L)	4,4	0,6
Ferro Solúvel ($\mu\text{gFe/L}$)	450	120
Manganês total ($\mu\text{gMn/L}$)	103	60
Mercúrio ($\mu\text{gHg/L}$)	2	1
Zinco ($\mu\text{gZn/L}$)	470	112
NTK (mgN/L)	59	20
Nitrogênio amoniacal ($\text{mgN-NH}_3/\text{L}$)	45	18
Nitrato ($\mu\text{gN-NO}_3^-/\text{L}$)	32	5740
Nitrito ($\mu\text{gN-NO}_2^-/\text{L}$)	29	2300
Sulfato ($\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$)	66	56
Sulfeto (mgS^{2-}/L)	5	2

FONTE: SABESP /MTTB (2006)

De acordo com a tabela 5.6, nitratos, nitritos, sulfatos e sulfetos, presentes no efluente da ETE Barueri, poderiam competir com o fósforo solúvel pelos sítios ativos do lodo da ETA, conforme mencionado por STUMM (1992).

5.4 – INVESTIGAÇÃO DE OCORRÊNCIA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO DA ÁGUA BRUTA PELO LODO SEDIMENTADO NOS DECANTADORES DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.

5.4.1 PROCEDIMENTO DE LAVAGEM DOS DECANTADORES

A frequência de lavagem dos decantadores da ETA Alto Cotia é mostrada na Tabela 5-7.

Tabela 5-7 – Datas das limpezas dos decantadores da ETA Alto Cotia e tempos de permanência do lodo no decantador

Número do decantador	Data da Lavagem	Tempo de detenção do lodo no decantador
01	18/11/2005	6 meses ~173 dias
02	18/08/2005	6 meses ~174 dias
02	24/01/2006	5 meses ~144 dias
03	17/06/2005	5 meses ~144 dias
03	14/12/2005	6 meses ~177 dias
04	29/09/2005	6 meses ~179 dias
04	15/02/2006	5 meses ~157 dias

Essa frequência de lavagem é consequência das características da água bruta e da dosagem de produtos químicos. Segundo Cornwell (1987), os decantadores que não possuem mecanismos de limpeza automática podem acumular o lodo durante longos períodos de tempo. Se por um lado essa característica melhora o aumento do teor de sólidos, por outro lado, pode causar a ocorrência de ressolubilização de metais e condições anaeróbias que afetam a qualidade da água decantada, podendo liberar toxinas de importância na saúde pública e conferir gosto e odor à água tratada.

Verifica-se, na Tabela 5-7, que a lavagem dos decantadores na ETA Alto Cotia acontece em intervalos entre 5 a 6 meses, corroborando com as informações levantadas por Cordeiro (1993) apud Fontana (2004), que informou que o tempo entre limpezas manuais sucessivas de um mesmo decantador variava de 80 a 180 dias.

Além dos impactos negativos que este longo tempo de permanência do lodo nos decantadores da ETA ocasiona às possibilidades futuras de utilização benéfica deste lodo, outros riscos potenciais à saúde pública podem ser associados à dessorção de substâncias tóxicas que este lodo em decomposição no fundo dos decantadores pode liberar para a água tratada.

5.4.2 TEOR DE FÓSFORO DO LODO DA ETA ALTO COTIA ARMAZENADO EM DIFERENTES TEMPOS NO DECANTADOR

A Figura 5-1 mostra os teores de fósforo do lodo da ETA Alto Cotia ao longo do tempo de armazenamento do mesmo nos decantadores.

Figura 5-1 – Teor de fósforo no lodo em função do tempo de permanência do lodo nos decantadores

Os resultados obtidos mostram que o teor de fósforo aumenta até o 45º dia e após este período, diminui gradativamente, reduzindo a 40% do valor máximo após 150 dias. Tais resultados corroboram com os estudos de SIMS e ELLIS (1983), que verificaram que após 90 dias, ocorria a formação de gibbsita e que esse desenvolvimento era mais acentuado em baixa

intensidade iônica. Os pesquisadores chegaram a conclusão, também, que ocorria uma diminuição de 80% a 90% da capacidade máxima de adsorção de fósforo, quando era reduzida a intensidade iônica da suspensão de hidróxido de alumínio, evidenciando que o processo de polimerização/cristalização inibia significativamente a retenção de fósforo por superfícies de Al-OH.

Os autores concluíram também que se os compostos de Al-OH forem precipitados sob condições de baixa força iônica, a cristalização ocorrerá rapidamente e a capacidade de adsorção de fósforo será baixa. Em condições em que há elevada força iônica, a cristalização ocorrerá lentamente. A remoção máxima de fósforo é obtida até os 30 dias de retenção do lodo, iniciando-se a seguir, uma diminuição da capacidade de retenção gradativa entre 90 e 180 dias. Galarneau; Gehr (1999) também enfatizaram a importância do conhecimento do tempo de permanência do lodo nos decantadores, pois verificaram perda de adsorção ao longo do tempo de estocagem do lodo, passando de precipitados amorfos para sólidos cristalinos.

5.5 - VARIÁVEIS INTERVENIENTES NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DO EFLUENTE DA ETE PELO LODO DA ETA

Os mecanismos de remoção de fósforo por lodos de ETAs são complexos e dependentes de uma série de variáveis. No presente trabalho, procurou-se compreender a importância relativa de algumas destas variáveis, que interferem no processo de remoção global do fósforo e não determinar os mecanismos envolvidos nesta remoção (adsorção, precipitação, co-precipitação, compressão da dupla camada, etc.). Foram realizados 30 baterias de ensaios, totalizando 180 testes de jarros. Estes ensaios estão apresentados detalhadamente no Anexo 1.

As variáveis estudadas foram:

- Tempo de permanência do lodo nos decantadores da ETA;
- Tempo de sedimentação;
- Dosagem de lodo no efluente final;
- Tempo de mistura;
- Uso de polímero na coagulação da água bruta da ETA ALTO COTIA
- pH da mistura (efluente final da ETE-Barueri e lodo de ETA-Alto Cotia) e cargas elétricas das partículas de lodo (Anexo 2)
- Teor de matéria orgânica do lodo.

5.5.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PERMANÊNCIA DO LODO NO DECANTADOR

O conhecimento do comportamento do hidróxido de alumínio e as relações entre a variação da capacidade de adsorção de fósforo com o tempo de permanência do lodo nos decantadores de ETAs são aspectos de fundamental interesse para a aplicação prática desta pesquisa. Como foi verificado no item 5.4.2 que a capacidade máxima de adsorção de fósforo era obtida com 45 dias de tempo de armazenamento do lodo no decantador (Figura 5-1), nesta etapa, decidiu-se trabalhar com lodos estocados até esta data.

A figura 5-2 apresenta as porcentagens de remoção de fósforo do efluente da ETE Barueri tratado com lodos que permaneceram nos decantadores da ETA Alto Cotia em diferentes tempos de detenção até 45 dias, para valores de pH de 4,0 a 7,0.

Figura 5 -2 – Influência do tempo de permanência do lodo no decantador na remoção de fósforo, em diferentes valores de pH

Como constatado no item 5.4.2, nos gráficos da Figura 5-2, verifica-se que o tempo de permanência do lodo nos decantadores da ETA é um dos principais parâmetros de influência sobre a remoção de fósforo, devido à relação intrínseca que existe entre o tempo de permanência do lodo no decantador com a morfologia da cristalização dos óxidos e hidróxidos de alumínio contidos no lodo de ETA (SIMS e ELLIS, 1983 e HANO et al.,1997).

Os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com a literatura, de que o aumento do tempo do lodo no decantador favorece a adsorção de fósforo, provavelmente, devido aos mecanismos de nucleação e cristalização (CHEN et al, 1973; STUMM, 1992).

Segundo Stumm (1981), “hidróxidos e sulfetos ocorrem no meio aquático na forma amorfa e como modificações de diversas formas cristalinas. A forma amorfa pode ser ativa ou inativa. Precipitados amorfos ou formas ativas de modificações cristalinas instáveis podem sofrer dois tipos de mudanças ao longo do tempo: ou a forma ativa de uma modificação instável torne-se inativa ou uma modificação mais estável é formada”.

5.5.2 INFLUÊNCIA DOS TEMPOS DE MISTURA E DE SEDIMENTAÇÃO

Através da variação dos tempos de sedimentação, avaliou-se o comportamento do processo de remoção de fósforo em uma faixa de valores de pH situados entre 4,5 a 7,0. Esta investigação experimental foi realizada em duas etapas; na primeira o enfoque foi sobre o tempo de sedimentação em relação ao pH, em duas séries diferenciadas pelo tempo de mistura. A primeira série foi ensaiada com 15 minutos, a segunda, 30 minutos. Na segunda etapa, o enfoque foi sobre o tempo de mistura, comparando-se dois ensaios, um com 24 horas de mistura e o outro com 30 minutos de mistura.

Figura 5 -3 – Influência do tempo de sedimentação na remoção de fósforo - Série 1 – 15

minutos de mistura

Figura 5 -4 – Influência do tempo de sedimentação na remoção de fósforo – Série 2 – 30 minutos de mistura

Os ensaios experimentais mostram uma uniformidade na adsorção de fósforo no intervalo de tempo de sedimentação estudado. Verificou-se, em linhas gerais, que a remoção de fósforo do efluente final da ETE Barueri pelo lodo da ETA Alto Cotia mantém-se praticamente constante, não tendo sido verificada influência significativa entre os diferentes tempos de sedimentação.

Segundo Galarneau; Gehr (1999), a sedimentação do lodo é extremamente rápida. Por esta razão, os resultados obtidos no presente trabalho mostram que esta variável não tem influência significativa na remoção de fósforo.

Em relação ao tempo de mistura, verificou-se diferenças significativas na remoção de fósforo ao se comparar o Ensaio 28 com 30 minutos de mistura (AI.28 - Anexo 1), e o Ensaio 29 com 24 horas de mistura (AI.29 – Anexo1).

Figura 5 -5 Influência do tempo de mistura na remoção de fósforo

5.5.3 – INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE LODO

A Figura 5 - 6 mostra os resultados dos ensaios de números 17 a 23 (AI.17 a AI.23 – Anexo1) abaixo ilustrados onde foram avaliados os efeitos do aumento da dosagem de lodo, medida como concentração de sólidos secos por litro de efluente da ETE, sobre a remoção de fósforo.

Figura 5-6 – Influência da dosagem de lodo na remoção de fósforo

Nos ensaios experimentais de adsorção com teste de jarros, os resultados obtidos mostraram que a dosagem de lodo tem grande influência na adsorção de fósforo, devido ao fato de que o aumento da concentração de sólidos e consequentemente, da área superficial de adsorção, interfere diretamente na eficiência de remoção de fósforo, independentemente do pH, conforme mostrado nos gráficos da Figura 5-6.

Estes resultados confirmam os estudos realizados por Galarneau e Gehr (1999), que verificaram que o aumento da dosagem de alumínio nos ensaios de adsorção em testes de

jarros ocasionava aumento considerável da remoção de fósforo do esgoto sintético por eles investigado.

A importância desta variável também foi verificada por Chen et al. (1973), em sua pesquisa experimental sobre remoção de fósforo por caulinita, obtendo-se comprovações de que dobrando a concentração de sólidos deste adsorvente, aumentava-se a remoção de fósforo durante as 24 horas iniciais, demonstrando o efeito importante que concentração de sólidos ou a área superficial do adsorvente tem sobre a cinética de remoção de fósforo.

Segundo vários pesquisadores (Chen, 1973; Butkus et al., 1998; Galarneau e Gehr, 1999), o aumento da capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos.

5.5.4 – INFLUÊNCIA DO USO DE POLÍMERO NA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

Ao longo do ano de 2005, foram utilizados experimentalmente em determinadas épocas, polímero aniônico de baixa densidade de cargas e alto peso molecular, referência AN 905 PWG, da empresa SNF do Brasil, como auxiliar de coagulação/floculação, nos períodos de chuva, quando a turbidez é mais elevada.

A influência dessa adição de polímeros na adsorção de fósforo foi verificada através de resultados de baixa remoção de fósforo nos períodos onde se fez a adição, que foi realizada sistematicamente a partir do dia 20 de janeiro de 2006. Essa redução começou a ser sentida com os ensaios realizados em março de 2006 e de acordo com a literatura pesquisada, se baseia na geração de forças de repulsão entre as partículas, ocasionadas por mecanismos eletrostáticos e estéricos (ROBERT & BERGSTRÖM, 1994).

No mecanismo eletrostático, as forças de repulsão são originadas basicamente pelo desenvolvimento de cargas elétricas na partícula, em decorrência da interação entre sua superfície e o meio líquido, formando a dupla camada elétrica. Já no mecanismo estérico, ocorre à adsorção superficial de polímeros, que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico.

Esta repulsão ocorre porque as moléculas do dispersante se adsorvem sobre a superfície dos óxidos e hidróxidos de alumínio, fato confirmado pelos resultados obtidos nos ensaio de potencial zeta. Por efeito elétrico (aumento do potencial zeta) e/ou efeito estérico (aumento da entropia), as partículas são impedidas de entrar em contato e, portanto, de serem adsorvidas.

Conforme os dados da SABESP apresentados no Relatório Gerencial de Abril de 2006, o consumo de polímero utilizado na ETA Alto Cotia nos primeiros 4 meses de 2006 corresponde a 50% do empregado durante o período compreendido entre Fevereiro de 2005 a Fevereiro de 2006.

A influência do polímero pode ser analisada a partir da comparação de dois ensaios de jarros (11 e 30), sob as mesmas condições operacionais, divergindo apenas na utilização ou não de polímero como auxiliar de coagulação/floculação da água bruta.

Figura 5-7 - Influência do uso de polímero na coagulação/floculação da água bruta na remoção de fósforo

Segundo Heil; Barbarick (1989) apud NZWWA(1996) verificaram em sua pesquisa com lodo de alumínio e de ferro, que com a utilização de polímeros catiônicos, a capacidade de adsorção de fósforo por kg de lodo reduziu de 3,6mgP/kg lodo para 0,8mgP/kg lodo, ou seja redução de 80% na adsorção, corroborando com os resultados desta pesquisa.

5.5.5 INFLUÊNCIA DO pH E DAS CARGAS ELÉTRICAS DAS PARTÍCULAS DE LODO

Na Tabela 5-8, são mostrados os valores obtidos de pH ótimo para cada batelada de ensaios.

Tabela 5-8 – Identificação dos melhores valores de pH na remoção de fósforo

DOSAGEM DE LODO (mg/L)	TEMPO DE PERMANÊNCIA DO LODO(dias)	TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO (minutos)	TEMPO DE MISTURA (minutos)	POLÍMERO	pH ÓTIMO
27	40	30	15	SIM	5,0
29	94	30	30	SIM	6,0;7,0
38	80	15	15	NÃO	4,5;5,0;5,5
38	80	30	15	NÃO	4,5;5,0;5,5
38	80	15	30	NÃO	4,5;6,5
38	80	30	30	NÃO	4,5;5,0;5,5;6,0
40	40	30	15	SIM	4,0
40	94	30	30	SIM	4,0;5,0;6,0
50	94	30	30	SIM	7,0
52	40	30	15	SIM	7,0
62	94	30	30	SIM	7,0
72	94	30	30	SIM	7,0
80	40	30	15	SIM	6,0
90	40	30	15	SIM	6,0
100	7	30	30	NÃO	4,0
100	14	30	30	NÃO	4,0
100	21	30	30	NÃO	4,0
100	30	30	30	NÃO	4,0
100	44	30	30	NÃO	4,0
100	40	30	15	SIM	7,0
110	94	30	30	SIM	7,0
178	94	30	30	SIM	6,0;7,0
210	94	30	30	SIM	5,0;6,0;7,0

Observa-se da Tabela.5-8 que, para a maioria dos ensaios sem polímero, o pH mais baixo mostrou-se melhor para a remoção do fósforo; enquanto que com o polímero, o pH ótimo ficou em torno de 7,0.

Conforme mencionado na revisão bibliográfica (item 3.7.2.3), as hidroxilas superficiais que recobrem a superfície dos óxidos são trocadas por outros ligantes como o H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} , produzindo uma superfície carregada negativamente, com o fósforo ligado ao alumínio, conforme mostra-se na Figura 5-8.

Figura 5-8 Formação de complexos superficiais com ligantes (ânions) como uma função do pH.

Fonte: Adaptado de STUMM (1992)

Esta adsorção é fortemente dependente do pH da solução, sendo favorecida em baixos valores de pH.

Galarneau e Gehr (1999), numa investigação experimental sobre a remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento de esgotos, avaliaram através de ensaios de jarros, a capacidade de adsorção do hidróxido de alumínio sobre fósforo solúvel.

Os autores não conseguiram elucidar os mecanismos que envolvem o processo de remoção de fósforo por lodo de ETA, mas através de uma análise teórica demonstraram que essa remoção não era conseguida por precipitação como AlPO_4 , mas sim, por adsorção sobre o $\text{Al}(\text{OH})_3$, conclusão que vem ao encontro dos resultados obtidos no presente trabalho. A variação do potencial zeta das partículas de lodo em função do pH da mistura lodo/efluente ETE, para amostras com e sem polímero, é mostrada nas figuras 5-9 a 5-11.

Figura 5-9 Comportamento das cargas elétricas em diferentes valores de pH na presença de polímero – Ensaio 9 – Anexo 2

Figura 5-10 Comportamento das cargas elétricas em diferentes valores de pH na presença de polímero – Ensaio 10– Anexo 2

Figura 5-11 Comportamento das cargas elétricas em diferentes valores de pH na ausência de polímero – Ensaio 27 – Anexo 2

Não se observou a influência do potencial zeta sobre a remoção de fósforo, pois as melhores remoções, nos ensaios com e sem polímero, não aconteceram nos valores de menor potencial. Os resultados de elevação de carga negativa podem ser explicados pelo fato de que o potencial zeta do lodo no pH original (5,8) era -7,6 mV. Com a adsorção do fósforo, as cargas negativas na superfície das partículas de lodo aumentaram e consequentemente, o potencial zeta, o que se verifica nas figuras.5-9 a.5-11.

5.5.6 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE MATERIA ORGÂNICA NO LODO

Entre os fatores que interferem na adsorção, a matéria orgânica presente no lodo, é capaz de apresentar efeito de redução na remoção de fósforo por recobrimento de sítios ativos. Segundo Almeida (2003), essa condição varia em relação à quantidade de matéria orgânica aderida as partículas do lodo. O autor cujo trabalho experimental teve como um dos objetivos, avaliar a magnitude da fixação do fósforo, bem como o efeito da matéria orgânica na redução da capacidade adsortiva, relata que apesar do alto poder de fixação do fósforo pelos óxidos e hidróxidos de alumínio, à medida que estes interagem com compostos orgânicos, pode resultar em redução expressiva dos sítios de fixação dos óxidos.

Ainda segundo o autor, o efeito da matéria orgânica na redução da sorção de fósforo em solos parece estar relacionado com sua ação bloqueadora dos sítios de adsorção, dificultando o acesso. O mecanismo de bloqueio parece ocorrer pelo recobrimento da superfície dos óxidos por moléculas de ácidos húmicos, como evidenciado por outros autores, tais como SCHWERTMANN et al (1986), STUMM (1992); IYAMUREMYE & DICK (1996).

O autor concluiu nesse estudo que quando a proporção de hematita no solo fosse superior a 40% essa interferência mostrava-se insignificante ou desprezível. Pela falta de literatura específica sobre lodo de ETA, utilizou-se esta informação como parâmetro de comparação pela similaridade das características do lodo de ETA e solo.

Por outro lado, outros estudos em Latossolos brasileiros, como os de Mesquita Filho & Torrent, 1993 apud Almeida, 2003, (citados aqui também pela similaridade com os lodos de ETAs) verificaram que a redução da capacidade adsortiva do fósforo era temporária. Portanto, a referência ainda que de uma literatura de solos e não especificamente de lodo, mas que contém uma indicação de uma porcentagem mínima de óxidos e hidróxidos metálicos para garantir que esse efeito seja desprezível é importante como ponto de partida, e que será útil para definir o tempo máximo que o lodo pode ficar nos decantadores de forma a não prejudicar a remoção.

A Tabela 5.9 mostra os teores de matéria orgânica, avaliada através da relação entre as concentrações de sólidos voláteis e totais, de amostras de lodos que permaneceram em diferentes tempos no decantador.

Tabela 5.9 – Porcentagem de matéria orgânica em lodos com diferentes tempos de permanência nos decantadores da ETA

Tempo de Permanência				
do lodo	7 dias	80 dias	150 dias	150 dias
Sólidos Totais- ST	1786	2396	25.826	16200
Sólidos Fixos - SF	934	1258	13.386	8080
Sólidos Voláteis -SV	852	1138	12.440	8120
Relação SV/ST	0,5	0,5	0,5	0,5

Pelos resultados obtidos, não foi possível correlacionar a influência da matéria orgânica na remoção de fósforo, já que foram obtidas as mesmas relações de sólidos voláteis e totais.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As conclusões obtidas nesta pesquisa, para as condições operacionais estudadas, foram:

1. No descarte de lodo de estações de tratamento de água – ETAs, que utilizam sulfato de alumínio, são desprezadas toneladas de produtos químicos, que poderiam ser recicladas e utilizadas como insumo para remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETEs);
2. A melhor eficiência de remoção de fósforo do efluente da ETE Barueri foi de 100% (concentração de fósforo inicial de 2,9 mg/L), com tempo de permanência do lodo no decantador da ETA do Alto Cotia 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;
3. O tempo de permanência do lodo no decantador da ETA do Alto Cotia influencia na remoção de fósforo do efluente da ETE Barueri. A remoção atinge seu valor máximo em 45 dias, período a partir do qual há um decréscimo gradativo na capacidade de adsorção de fósforo;
4. O aumento do tempo de mistura do lodo da ETA Alto Cotia com o efluente da ETE Barueri de 30 minutos para 24 horas alterou significativamente a remoção de fósforo, sendo esta superior no maior tempo;
5. A remoção de fósforo do efluente da ETE Barueri independe do tempo de sedimentação do lodo após a mistura entre o mesmo e o referido efluente;
6. A remoção de fósforo do efluente da ETE Barueri aumentou à medida que se aumentou a dosagem de lodo da ETA do Alto Cotia, independentemente do pH da mistura lodo/efluente;
7. A presença de polímero no lodo da ETA do Alto Cotia ocasionou uma redução da sua capacidade de adsorção de fósforo do efluente da ETE Barueri;

8. Não se observou influência das cargas elétricas das partículas do lodo da ETA do Alto Cotia na remoção de fósforo do efluente da ETE Barueri;
9. O pH ótimo da mistura entre o lodo da ETA do Alto Cotia, quando este não continha polímero, com o efluente da ETE Barueri foi de 4,0. Nos casos em que se utilizou o polímero para a coagulação/floculação da água bruta, este valor passou para 7,0.

RECOMENDAÇÕES

As principais recomendações obtidas nesta pesquisa podem ser divididas em duas vertentes importantes e diferenciadas em relação à abordagem: A primeira, uma vertente mais técnica, cujas recomendações baseiam-se na necessidade de conhecer melhor o potencial do lodo de diferentes ETAs que utilizem outros coagulantes e possíveis interferências na sua utilização para remoção de fósforo em efluentes finais. E a segunda vertente é mais voltada à forma de gestão dos recursos hídricos no Estado de São Paulo, tanto em relação aos aspectos legais, como em relação aos aspectos institucionais, onde se verifica a necessidade de revisão da legislação e uma maior integração entre as agências ambientais e companhias de saneamento básico no enfrentamento das questões relacionadas a controle e preservação da qualidade dos mananciais.

Recomendações Técnicas:

- 1 – Avaliar os mecanismos de remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água que utilizam cloreto férrico como coagulante, e interferências com polímeros.
- 2 – Levantar os custos deste tratamento e comparar com as demais alternativas de remoção.
- 3 – Comparar as análises mineralógicas de diferentes idades de lodo, para determinar o tempo máximo que o lodo pode permanecer nos decantadores em que a re-cristalinização ou redução de suas características amorfas, situem-se em patamares que não interfiram na eficiência de remoção de fósforo requerida.

4 – Os processos de adsorção tem mais possibilidades de contribuir para a remoção de baixas concentrações a traços de contaminantes e recuperação de componentes reutilizáveis. Baseado nos progressos dos estudos sobre adsorção de fósforo no lodo de ETA, e considerando que as jazidas deste minério tem previsão de estarem eixaridas até 2035, recomenda-se, portanto, o aprofundamento nos estudos sobre a regeneração de fósforo com vistas a sua reutilização.

Recomendações Legais e Institucionais:

1- Necessidade de revisão de padrões de emissão de lançamento de fósforo, e determinação de carga máxima de fósforo por bacia hidrográfica, de forma a ter este parâmetro monitorado e compatibilizado com as exigências de preservação dos recursos hídricos.

2 – Melhorias no Monitoramento das Bacias Hidrográficas. Verifica-se a necessidade de ampliação da rede de monitoramento, principalmente nos locais a jusante das estações de tratamento de esgotos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIJARO, L. F (2002) Florações de cianobactérias potencialmente tóxicas nas bacias dos rios Piracicaba. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa (PB). Anais. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES).

ANDRADE, P.S (2005) Avaliação do impacto ambiental da utilização de resíduos de estações de tratamento de água em indústrias de cerâmica vermelha: Estudo de caso. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas.

ARAÚJO, A.S.F (2002) “Biodegradação , extração e análise de glifosato em 2 tipos de solos” Dissertação de mestrado apresentada a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo , Piracicaba, 2002.

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

ALMEIDA, J.A ; TORRENT, J; BARRON, V (2003) Seção II Química do Solo – Cor do solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo Sul do Brasil. Parte do trabalho de pós doutoramento do primeiro autor. In: Revista Brasileira de Ciências do Solo 27: 985-1002.

APHA; AWWA;WEF (2005).American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 21Th. ed., Washington, D.C, USA.

ASCE/AWWA (1996) American Society Of Civil Engineers; American Water Works Association. *Management of Water Treatment Plant Residuals*. New York, USA

ASSIS, R; (2002) Reologia de soluções de surfactantes e polímeros. Unicamp. Seminários de Química. Campinas, SP.

AWWA. Water treatment plant waste management. (1987) American Water Works Association Research Foundation, Denver, 459 p.

BASTA, N.T; E.A, DAYTON; GALLIMORE, L.E (1999) Nutrient adsorption capacity of water treatment residuals. In: proc. WEF/AWWA Joint Residuals and biosolids management conference, Charlotte, NC 27 a 30 Jan 1999, WEF, Arlington, V.A.

BASTA, N.T; ZUPANCIC, R.J; DAYTON,E.A (2000) Evaluation soil tests to predict bermudagrass growth in drinking water treatment residuals with phosphorus fertilizer. Journal Environ. Quality 29; 2007-2012

BAUDEZ, J C (2002) Practical determination of the pasty sewage sludge flow curve on the basis of the main interactions characterization. Disponível em: http://www.rheofuture.de/papers2002/010802_fr_01.pdf. Acessado em 13 de janeiro de 2005.

BEIRUTH, Z. (2000) As algas e a previsão da qualidade ambiental – Represa do Guarapiranga. In: XXVII Congresso interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES).

BEVILACQUA, J (2006) Comunicação pessoal.

BLUME, H.P. AND SCHWERTMANN, U. (1969). Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron, and manganese oxides. Soil Science Soc. Am. Proc. 33: 438-444.

BRAGA, W M; GONÇALVES, R F (2000) Comportamento reológico dos lodos gerados em um reator UASB digerindo lodo aeróbio de descarte. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). Acessado em 13 de Janeiro de 2005. Disponível em: www.abes.org.br/comportamento%20Reol%F3gico%20dos%20Lodos%20Gerados%20em%20um%20Reator%20UASB%20.pdf

BRANCO, S M (1986) Hidrobiologia aplicada à engenharia. 3^a ed. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 640 p.

BRASIL. (1997) Lei nº. 9.433 de 08 de Janeiro de 1997, Institui a Política de Recursos Hídricos Brasileira. Regulamentada pelo Decreto nº. 2612/98. Disponível em: www.ana.gov.br/Institucional/Legislação/leis/lei9433.pdf - Acessado em 05 de Abril de 2005.

BRASIL. (2004) Ministério da Saúde Portaria n.º 518 de 25 de Março de 2004. Disponível em: <http://www.saneago.com.br/novasan/leis/port518.pdf> - Acessado em 05 de Abril de 2005.

BRASIL. (2005) Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente/CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf - Acessado em 05 de Abril de 2005.

BRASIL. (2005) Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente/CONAMA. Resolução nº **359/05**, de 29/04/05, que "Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em **detergentes** em pó para uso em todo território nacional e dá outras providências. Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/LegEstaduais.htm> - Acessado em 20 de Abril de 2006.

BRUNDTLAND, G.H. (1991) Nosso Futuro Comum. 2^a Ed. FGV. Rio de Janeiro.

CAMPOS, JR; POVINELLI, J (1987) Coagulação e Floculação. Cap. 19. In: Técnica de Tratamento de água. Vol. 2, CETESB/ASCETESB, 3^a. ed, 320p.

CETESB, (2003) Relatório de Qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo, Serie Relatórios, São Paulo, SP. Brasil.

CETESB, (2004) Relatório de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo, Série Relatórios, São Paulo, SP. Brasil

CETESB, (2005) Relatório de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo, Série Relatórios, São Paulo, SP. Brasil v.1 227p.

CHEN, Y.S.R.BUTLER, J.N; STUMM, W (1973) Kinetic Study of Phosphate Reaction with aluminum oxide and Kaolinite. Environmental Science & Technology. Vol.7, n. 4, April , 327 a 332pp.

CHORUS, I ; BARTHRAM, J. (Eds) (1999). Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences , monitoring and management. London/New York: WHO, E. & Spon, 416p.

CORDEIRO, J.S.; PARSEKIAN, M.P.S. (1997). Gerenciamento de estações de tratamento de águas - lição para os anos 2000. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária E Ambiental, Foz do Iguaçu. Anais eletrônicos II-034. Rio de Janeiro, ABES. p. 1237-1247.

CORDEIRO, J.S. (1981). Disposição, tratabilidade e reúso de lodos de estações de tratamento de água. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CORDEIRO, J.S. (1993). O problema dos lodos gerados nos decantadores em estações de tratamento de água. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, 342p. Universidade de São Paulo.

CORDEIRO, J.S. (1999). Importância do tratamento e disposição adequada dos lodos de ETAs. In.: REALI, M.A.P. et al. (1999). Coord. Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água. Rio de Janeiro: ABES. Projeto PROSAB.

CORDEIRO, J.S. (2001). Processamento de lodos de Estações de Tratamento de Água (ETAs). In: ANDREOLI, C.V. et al. (2001). Coord. Resíduos sólidos do saneamento: Processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: ABES. Projeto PROSAB.

CORDEIRO, J.S. (2003). Rejeitos de estações de tratamento de água – O estado da arte no Brasil. IV Congresso Nacional, Punta Del Este: Sección Uruguay, AIDIS.

CORNWELL, D.A. et al. (1987). Handbook of pratic water treatment plant waste management. 1ª ed., Virginia, American Water Works Association Resarch Foudation, 431p Denver,USA.

CRUZ, L.F; SOUZA, W.G; SILVA, E.C; RUBIM, K, T; BRAGANÇA, M.C; ZANDONADE, E; AZEVEDO, S.M.F.O (2002) Cianobactérias e cianotoxinas em lagoas de estabilização facultativas In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa, (PB). Anais. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES).

DAYTON, E.A; BASTA, N.T. (2001). Characterization of drinking water treatment residuals for use as a soil substitute. *Water Environment Research* , vol.73, nº. 01 pp.52 –57.

DAYTON, E. A; BASTA, N. T. (2005). Use of Drinking Water Treatment Residuals as a Potential Best Management Practice to Reduce Phosphorus Risk Index Scores *Journal Environ. Quality*. (34): 2112-2117.

DAYTON, E. A; BASTA, N. T. (2005). Method for Determining the Phosphorus Sorption Capacity and Amorphous Aluminum of Aluminum-Based Drinking Water Treatment Residuals. *Journal. Environ. Quality*.34: 1112-1118.

DAO,T.H; SIKORA,L.J; HMASAKI, A; CHANEY,R.L (2001). Manure phosphorus extractability as affected by aluminum and iron by products and aerobic composting. *Journal of Environmental Quality* 30: 1693-1698.

DENTEL, S.K. (1997) Evaluation and role of rheological properties in sludge management. *Water Science and Technology* Vol 36 No 11 pp 1–8 © IWA. Disponível em: www.iwaponline.com/wst/03611/wst036110001.htm. Acessado em 13 de janeiro de 2005.

DI BERNARDO, L.; CARVALHO, E.H.; SCALIZE, P.S. (1999). Disposição de resíduos líquidos de ETAs em ETEs. In: REALI, M.P., coord. *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água*. Rio de Janeiro, ABES. Cap. 8, p. 169-202.

ELLIOTT, H. A. *et al.* (1990). Land application of water treatment sludges: impact and management. *AWWARF*, 99p.

ELLIOTT, H. A; DEMPSEY, B.A (1991) Agronomic effects of land application of water treatment sludges. *Journal AWWA* 84(3) : 126-131.

ELLIOTT, H. A; O'CONNOR, G.A; L.U; BRINTON, S (2002) Influence of water treatment residuals on phosphorus solubility and leaching. Journal of Environmental Quality. 31:1362-1382.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY EPA (1996) Management of water treatment plant residuals: Technology transfer handbook. USEPA, ASCE/AWWA. USEPA and Research and Development, Washington, DC.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY EPA (2004) Local Limits. Development Guidance. Washington: EPA – 833-R-04-002A, USA.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2006). SW-846 On-line. Disponível em <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm#table>. Acesso em 14/05/2005

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

FERREIRA FILHO, S. S. (1996) Mecanismo de transferência de massa em sistema filtros adsorvedores, Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FONTANA, O A (2004) Sistema de leito de drenagem e sedimentador como solução para redução de volume e lodo de decantador e reuso de água de lavagem de filtros – Estudo de caso – ETA Cardoso. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GAMA, M.A .P. (2002) Dinâmica do fósforo em solo submetido a sistemas de preparo alternativos ao de corte e queima no Nordeste Paraense. Piracicaba, Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

GALARNEAU, E; GEHR, R (1999) Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms. Water Research Volume 31, Issue 2 , February 1997, Pages 328-338

GALLIMORE, L.E; BAST, N.T; STORM, D.E; PAYTON, M.E; HUNKE, R.H; SMOLEN, M.D (1999) Water treatment residual to reduce nutrients in surface runoff from agricultural land.

Journal Environ. Qual. 28: 1474-1478.

GONÇALVES, R. F; SILVA, V. V; TAVEIRA, E. J. A; OLIVEIRA, F. F. (2000). Processo físico químico compacto para readaptação de ETE's com lagoas de estabilização inseridas em áreas sensíveis a eutrofização. In: XXVII Congresso interamericano de Engenharia sanitária e Ambiental, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES).

GONÇALVES, J.L.M; FIRME, D.J; NOVAIS, R.F; RIBEIRO, A C. (1985). Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v9, pp 107-111.

HANO, T; TAKANASHI, H; HIRATA, M; URANO, K; ETO, S Removal of Phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent. Water Science Tech, vol 35 n.7 pp39-46, 1997. Published by Elsevier Science Ltd Printed in Great Britain.

HARRI, A.; BOSANDER, J.; ÖMAN, J.; BLOMBERG, J. (2002). Effects of Water Treatment Residuals on Sewage Treatment and Sludge Handling at Himmerfjärden Sewage Works, Sweden. In: MANAGEMENT OF WASTES FROM DRINKING WATER TREATMENT, 2002, London. Proceedings... London: The Chartered Institution of Water and Environmental Management, 2002. p. 225-32.

HOSPER. S.H (1998). Stable states, buffers and switches: An ecosystem approach to the restoration and management of Shallow Lakes in the Netherland. In: Eutrophication Research – State of the art: Input, Process, Effects, Modelling, Management. Water Science &Tecnology Vol 37, Nº 3, pp 151- 164.

IPPOLITO, J.A; BARBARICK, K.A; REDENTE, E.F; Co-application effects of water treatment residuals and biosolids on two ranges grasses. J. Environ. Qual. 28: 1644-1650

IPPOLITO, J.A; BARBARICK, K.A; REDENTE, E.F (2003) Phosphorus Retention Mechanisms of a Water Treatment Residual J. Environ. Qual. 32: 1857-1864.

ISA (2004) Almanaque Sócio Ambiental. Editora Instituto Ambiental.SP.

KOTABE, H. (1987). Present situation and future of phosphates resources. Gypsum and Lime 210, pp307-316.

LAMPARELLI (2004) Graus de Trofia em corpos d'água do estado de São Paulo. Avaliação dos métodos de monitoramento. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LEME, F. P (1979) Teoria e Técnicas de Tratamento de Água. Editado pela CETESB, 422p. São Paulo – SP.

LORENZI, A S (2004) Abordagens moleculares para detectar cianobactérias e seus genótipos produtores de microcistinas presentes nas represas Billings e Guarapiranga, São Paulo, Brasil . Dissertação de mestrado apresentada Centro de Energia Nuclear na agricultura CENA – Universidade de São Paulo.

MAASDAM, CLAASEN, T. H. L (1998). Trends in water quality and algal growth in Shallow Frisian Lakes, The Netherlands. In: Eutrophication Research – State of the art: Input, Process, Effects, Modelling, Management. Water Science & Technology Vol. 37, Nº 3, pp 177- 184.

MCKEAGUE J A & DAY J H. (1966) Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci. 46:13-22. Soil Res. Inst., Canada Dept. Agriculture, Ottawa, Canadá. Acessado em 24/02/2005. In: <http://www.garfield.library.upenn.edu/classics1980/A1980JM61300001.pdf>

MELO, A, A; LOVO, E; BUENO, R.C.R (2001) Recebimento de lodo de ETA em uma ETE. XV Encontro Técnico – AESABESP, SP.

MOELLER, G; TORRES, L. G (1997) Rheological characterization of primary and secondary sludges treated by both aerobic and anaerobic digestion. Bioresource Technology 61 : 207-211, Elsevier Sc Ltd.

MOSS, B (1998) The E numbers of eutrophication – errors, ecosystem economics, eventualities, environment and education. In: Eutrophication Research – State of the art: Input, Process, Effects, Modelling, Management. Water Science & Technology. Vol.37 nº. 3 pp 75-84.

MORITA, D.M Notas de aulas. (2004)

MORITA, D.M; PIVELI, R (1998) Remoção de Nutrientes. Apostila do Curso de Controle de Poluição, JICA.

MURRAY, K.; DILLON, G. (1994). Waterworks residuals management: A comparasion of US and UK practices. In: The management of water and wasterwater solids for the 21st. Century, Jun., 19-22, Washington D.C, USA.

NOGUEIRA, S.F (2003) Balanço de nutrientes e avaliação de parâmetros bioquímicos em áreas alagadas construídas para o tratamento de esgotos. Piracicaba – São Paulo. – Brasil – Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

NOVAK, J.M., WATTS, D.W. 2005. An Alum-Based Water Treatment Residual Can Reduce Extractable Phosphorus Concentrations in Three Phosphorus-Enriched Coastal Plain Soils. Journal of Environmental Quality. 34:1820-1827.

NUNES, J.A (2004) Tratamento físico químico de águas residuárias industriais.4ª ed. Revista e ampliada Aracaju:Gráfica Editora J. Andrade Ltda.

NZWWA (1996) New Zealand Guidelines: Management of water Treatment Sludge. Disponível em <http://www.smf.govt.nz/results.php?search=> Acessado em 20 de Janeiro de 2006.

OBERACKER, F. E.; MAIER, D.; MAIER, M.; HAHN, H. H. (2002). Sustainable Handling of Arsenic-Containing Water Works Sludge. In: MANAGEMENT OF WASTES FROM DRINKING WATER TREATMENT, 2002, London. Procedings... London: The Chartered Institution of Water and Environmental Management, 2002. p. 233-45.

PETERS, J.M; BASTA, N.T; (1996) Reduction of excessive bioavailable P in soils using municipal and ind wastes. Journal Environmental Quality. 25: 1236-1241

PINTO, R M, (2000) Viscosidade de soluções diluídas de polímeros. Apostila de curso do instituto de química da Unicamp, Campinas, SP. Disponível em

<http://www.fag.edu.br/professores/jane/T%201310/viscosimetria.pdf>. Acessado em 13 de Janeiro de 2005.

PORTO, M. F. A. (2003). Recursos Hídricos e Saneamento na Região Metropolitana de São Paulo. Editora Brasília: Banco Mundial, v. 1, 73 p.

QMCUEB (2006). Revista eletrônica da UFSC. Florianópolis. Ano 4. Disponível em http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/forças_intermoleculares.html. Acesso em 01/03/2006.

QUAGLIANO, J.V; VALLARINO, L.M . (1973). *Química*. Editora Guanabara- Koogan.

RABOCKAI (1979). Físico-química de superfícies. Washington: OEA. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 128 p.

REALI, M. A P coordenador, (1999). Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de tratamento de água. 250 p, Rio de Janeiro, ABES, Projeto PROSAB.

REEDERS, H. H; BOERS, P.C.M; VAN DER MOLEN, D.T; HELMERHORST, T.H . (1998). Cyanobacterial dominance in the lakes Veluwemeer and Worldeerwijd, the Netherlands. In: Eutrophication Research – State of the art: Input, Process, Effects, Modelling, Management. Water Science & Technology Vol 37, N° 3, pp 85- 92.

REIS, T.C (2002). Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl₂ e biossólido. Tese de doutorado apresentada a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo , Piracicaba, SP.

RIVERA ESCOBAR, J.C. (2001). Tratamento e recuperação da água de lavagem dos filtros de uma estação de filtração direta e simulação da disposição dos lodos em estações de tratamento de esgoto. São Carlos, 2001. 144 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SABESP/CONSÓRCIO TECNOPAR. (2004) Estudo e Pesquisa Sobre Disposição de Lodo de ETAs em ETEs – Pesquisa Bibliográfica. Revisão.1, 120p. São Paulo, SP.

SABESP/MTTB (2003) Relatório Gerencial de Eficiência de Tratamento da ETE Barueri. Relatório Interno Dezembro, 2003.

SABESP/MTTB (2004) Relatório Gerencial de Eficiência de Tratamento da ETE Barueri. Relatório Interno Dezembro, 2004.

SABESP/MTTB (2005) Relatório Gerencial de Eficiência de Tratamento da ETE Barueri. Relatório Interno Dezembro, 2005.

SABESP/MTTB (2006) Relatório Gerencial de Eficiência de Tratamento da ETE Barueri. Relatório Interno Abril 2006.

SABESP/MATC (2006) Relatório Gerencial de Consumo de Produtos Químicos na ETA Alto Cotia. Relatório Interno. Abril, 2006.

SANIN, F.D (2002) Effect of solution physical chemistry on the rheological properties of activated sludge. Water SA vol 28 April. Ankara, Turkey. Acessado em 13 de Janeiro de 2005. Disponível em <http://www.wrc.org.za/archives/watersa%20archive/2002/April/1489.pdf>

SCALIZE, P.S. (2003). 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.

SEDLAK, R (EDITOR) (2001) Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: Principles and practice. Richard Sedla, editor, 240p, – 2 end.soils. Can. J. Soil Sci.53, 244-246.

LO, S.L.; JENG, H. T.; LAI, C. H. (1997) Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand. Water Science Technology, v. 35, n. 7, p. 63-70

SILVEIRA, M.L.A (2002) Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólidos. Tese de doutorado apresentada a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 181p, Piracicaba, 2002. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-05092003-150952/publico/maria.pdf>

STUMM, W ; MORGAN, J.J (1981) “Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in natural waters. Wiley Interscience Publication, USA.

STUMM, W (1992) “Chemistry of the solid – water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems/Werner Stumm: with contributions by Laura Sigg (chapter 11), and Barbara Sulzberger (chapter 10)” Wiley Interscience Publication, USA.

SUZUKI, M; 1997 Role of adsorption in water environment processes. Water Science Tech. vol 35, n.7, pp. 1-11. published by Elsevier Science Ltd.

TESSELE, F (2002) Tratamento otimizado e reúso de águas residuárias visando a sustentabilidade do ambiente. Acessado em 15/11/2004.
<http://www.lapes.ufrgs.br/ltn/pdf/Fabiana.pdf>

TUNDISI, J.G (2005). Água no século XXI: Enfrentando a Escassez – São Carlos: RiMa, IIE, 2ª. ed.

UENO, O K; LEITE, V.M.B;FURUKAWA P.M.S; LAVRADOR FILHO, J (2005) Estudo de Viabilidade técnica de incorporação do lodo proveniente do processo de tratamento de água para abastecimento na confecção de produtos de cerâmica vermelha. 36 p. SENAI, São Paulo, Brasil.

UNEP/PNUMA/IETC (2001) Planejamento e gerenciamento de lagos e reservatórios : Uma abordagem integrada ao problema de eutrofização.Série de publicações técnicas. (Editor em português : José Galizia Tundisi) São Carlos, 2001,385p.

URANO; K.; TACHIKAWA, H. (1991) Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. Adsorption rates and breakthrough curves. Industrial Engineering Chemistry Research., v. 30, p. 1897-99

van DUI, E.H.S; FRINKING, LJ; VAN SCHAIK, F. H; BOERS, P.C.M. (1998) In: Eutrophication Research – State of the art: Input, Process, Effects, Modelling, Management. Water Science &Tecnology Vol 37, Nº 3, pp 185- 192.

van 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.

VELINI, E. D. et al. (2002). Manejo de plantas aquáticas em grandes reservatórios: riscos associados à estratégia de não ação. In: Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, 23., Gramado. Resumos. Gramado: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2002, p. 610

VON SPERLING, M. (1996) Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. v.1. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2.^a ed. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 243p.

YUZHU, W (1996) Condicionamento de lodo de estação de tratamento de água: estudo de caso. Dissertação de mestrado apresentada a EPUSP, 411p. 2 volumes, Universidade de São Paulo, EPUSP, São Paulo.

ZUFFO, A C (1998) Seleção e Aplicação de Métodos Multicriteriais ao Planejamento Ambiental de Recursos Hídricos. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, 342p. Universidade de São Paulo.

ANEXO I - ENSAIOS DE ADSORÇÃO POR TESTE DE JARROS

Condições operacionais comuns aos Ensaio 1 a 4:

- 15 minutos de mistura
- 40 s⁻¹ de gradiente
- 37 mg/L de concentração de lodo na mistura
- Sem polímero
- 80 dias de tempo de permanência do lodo

Tabela AI.1 – Dados do Ensaio 1 com 15 minutos de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,02	99
5,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,02	99
5,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,02	99
6,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,25	91
6,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,12	96
7,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,66	77

Tabela AI.2 – Dados do Ensaio 2 com 30 minutos de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,01	100
5,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,01	100
5,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,01	100
6,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,05	98
6,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,12	96
7,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,66	77

Tabela AI.3 – Dados do Ensaio 3 com 60 minutos de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,02	99
5,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,01	100
5,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,31	90
6,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,03	99
6,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,11	96
7,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,66	77

Tabela AI.4 – Dados do Ensaio 4 com 4 horas de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,03	99
5,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,01	100
5,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,02	99
6,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,02	99
6,5	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,11	96
7,0	30	1,9	37	1,91	1,00	2,91	0,66	77

Condições operacionais comuns aos Ensaio 5 a 8:

- 30 minutos de mistura
- 40 s⁻¹ de gradiente
- 37 mg/L de concentração de lodo na mistura
- Sem polímero
- 80 dias de tempo de permanência do lodo

Tabela AI.5 – Dados do Ensaio 5 com 15 minutos de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,90	71
5,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,94	70
5,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,99	68
6,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	1,00	68
6,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,91	71
7,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,92	70

Tabela AI.6 – Dados do Ensaio 6 com 30 minutos de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,95	69
5,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,97	69
5,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,96	69
6,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,95	69
6,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	1,03	66
7,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,97	68

Tabela AI.7 – Dados do Ensaio 7 com 60 minutos de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	1,00	67
5,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,92	70
5,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	1,02	67
6,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	1,00	67
6,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	1,04	66
7,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,98	68

Tabela AI.8 – Dados do Ensaio 8 com 4 horas de sedimentação

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,91	70
5,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,85	72
5,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,96	69
6,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,96	69
6,5	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	0,97	68
7,0	30	1,9	37	1,91	1,16	3,07	1,00	67

Condições operacionais comuns aos Ensaio 9 a 15:

- 15 minutos de mistura
- 40 s⁻¹ de gradiente
- 30 minutos de sedimentação
- Com polímero
- 40 dias de tempo de permanência do lodo

Tabela AI.9 – Dados do Ensaio 9 com 27 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	20	1,5	27	1,44	1,10	2,53	2,26	11
5,0	20	1,5	27	1,44	1,10	2,54	2,11	17
6,0	20	1,5	27	1,44	1,10	2,54	2,15	15
7,0	20	1,5	27	1,44	1,10	2,54	2,16	15

Tabela AI.10 – Dados do Ensaio 10 com 40 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	30	1,5	40	1,34	1,10	2,43	2,08	15
5,0	30	1,5	40	1,34	1,10	2,44	2,11	13
6,0	30	1,5	40	1,34	1,10	2,44	2,12	13
7,0	30	1,5	40	1,34	1,10	2,44	2,10	14

Tabela AI.11 – Dados do Ensaio 11 com 52 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	40	1,6	52	1,34	1,10	2,42	1,99	18
5,0	40	1,6	52	1,34	1,10	2,42	1,92	21
6,0	40	1,6	52	1,34	1,10	2,43	1,89	22
7,0	40	1,6	52	1,34	1,10	2,43	1,86	23

Tabela AI.12 – Dados do Ensaio 12 com 65 mg/L de concentração de lodo na mistura

Tabela 11-12 - Dados do Ensaio 12 com 65 mg/L de concentração de lodo na mistura								
pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	50	1,6	65	1,17	0,00	1,17	0,19	83
5,0	50	1,6	65	1,17	0,00	1,17	0,17	85
6,0	50	1,6	65	1,17	0,00	1,17	0,52	56
7,0	50	1,6	65	1,17	0,00	1,17	0,47	60

Tabela AI.13 – Dados do Ensaio 13 com 80 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	60	1,6	80	0,88	0,00	0,88	0,80	8
5,0	60	1,6	80	0,88	0,00	0,88	0,55	37
6,0	60	1,6	80	0,88	0,00	0,88	0,38	57
7,0	60	1,6	80	0,88	0,00	0,88	0,80	8

Tabela AI.14 – Dados do Ensaio 14 com 91 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	70	1,6	91	0,86	0,00	0,86	0,71	17
5,0	70	1,6	91	0,86	0,00	0,86	0,31	64
6,0	70	1,6	91	0,86	0,00	0,86	0,20	77
7,0	70	1,6	91	0,86	0,00	0,86	0,83	4

Tabela AI.15 – Dados do Ensaio 15 com 103 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	80	1,6	103	0,86	0,00	0,86	0,52	40
5,0	80	1,6	103	0,86	0,00	0,86	0,48	44
6,0	80	1,6	103	0,86	0,00	0,86	0,46	47
7,0	80	1,6	103	0,86	0,00	0,86	0,38	56

Condições operacionais comuns aos Ensaio 16 a 23:

- 30 minutos de mistura
- 40 s⁻¹ de gradiente
- 30 minutos de sedimentação
- Com polímero
- 94 dias de tempo de permanência do lodo

Tabela AI.16 – Dados do Ensaio 16 com 73 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	20	1,5	73	2,18	0,00	2,18	1,31	40
5,0	20	1,5	73	2,18	0,00	2,18	1,27	42
6,0	20	1,5	73	2,18	0,00	2,18	1,34	38
7,0	20	1,5	73	2,18	0,00	2,18	1,17	46

Tabela AI.17 – Dados do Ensaio 17 com 109 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	30	1,5	109	2,18	0,00	2,18	1,31	40
5,0	30	1,5	109	2,18	0,00	2,18	1,60	27
6,0	30	1,5	109	2,18	0,00	2,18	1,48	32
7,0	30	1,5	109	2,18	0,00	2,18	1,22	44

Tabela AI.18 – Dados do Ensaio 18 com 29 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	8	1,6	29	1,69	0,00	1,69	1,42	16
5,0	8	1,6	29	1,69	0,00	1,69	1,42	16
6,0	8	1,5	29	1,69	0,00	1,69	1,33	21
7,0	8	1,5	29	1,69	0,00	1,69	1,33	21

Tabela AI.19 – Dados do Ensaio 19 com 180 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	50	1,6	180	2,17	0,00	2,17	1,09	50
5,0	50	1,6	180	2,17	0,00	2,17	1,12	48
6,0	50	1,6	180	2,17	0,00	2,17	1,07	51
7,0	50	1,6	180	2,17	0,00	2,17	1,06	51

Tabela AI.20 – Dados do Ensaio 20 com 213 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
5,0	60	1,6	213	2,17	0,00	2,17	0,48	78
6,0	60	1,6	213	2,17	0,00	2,17	0,48	78
7,0	60	1,6	213	2,17	0,00	2,17	0,48	78
5,0	60	1,6	213	2,17	0,00	2,17	0,48	78

Tabela AI.21 – Dados do Ensaio 21 com 39 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	11	1,6	39	1,69	0,00	1,69	1,41	16
5,0	11	1,6	39	1,69	0,00	1,69	1,42	16
6,0	11	1,6	39	1,69	0,00	1,69	1,42	16
7,0	11	1,6	39	1,69	0,00	1,69	1,51	11

Tabela AI.22 – Dados do Ensaio 22 com 52 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	14	1,6	52	1,53	0,00	1,53	1,25	19
5,0	14	1,6	52	1,53	0,00	1,53	1,24	19
6,0	14	1,6	52	1,53	0,00	1,53	1,19	22
7,0	14	1,6	52	1,53	0,00	1,53	1,08	29

Tabela AI.23 – Dados do Ensaio 23 com 63 mg/L de concentração de lodo na mistura

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	17	1,6	62	1,53	0,00	1,53	1,02	33
5,0	17	1,6	63	1,53	0,00	1,53	0,98	36
6,0	17	1,6	63	1,53	0,00	1,53	0,94	38
7,0	17	1,6	63	1,53	0,00	1,53	0,84	45

Condições operacionais comuns aos Ensaio 24 a 28:

- 30 minutos de mistura
- 40 s⁻¹ de gradiente
- 100 mg/L de concentração de lodo na mistura
- 30 minutos de sedimentação
- Sem polímero

Tabela AI.24 – Dados do Ensaio 24 com tempo de permanência do lodo de 7 dias

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	100	1,6	100	2,14	0,00	2,14	1,74	19
5,0	100	1,6	100	2,14	0,00	2,14	1,81	15
6,0	100	1,6	100	2,14	0,00	2,14	1,81	16
7,0	100	1,6	100	2,14	0,00	2,14	1,77	17

Tabela AI.25 – Dados do Ensaio 25 com tempo de permanência do lodo de 14 dias

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	50	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,18	24
5,0	50	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,29	20
6,0	50	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,29	20
7,0	50	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,22	22

Tabela AI.26 – Dados do Ensaio 26 com tempo de permanência do lodo de 21 dias

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	80	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,12	26
5,0	80	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,15	25
6,0	80	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,21	23
7,0	80	1,6	100	2,86	0,00	2,86	2,19	24

Tabela AI.27 – Dados do Ensaio 27 com tempo de permanência do lodo de 30 dias

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	59	1,6	100	1,85	0,00	1,85	1,01	46
5,0	59	1,6	100	1,85	0,00	1,85	1,22	34
6,0	59	1,6	100	1,85	0,00	1,85	1,24	33
7,0	59	1,6	100	1,85	0,00	1,85	1,22	34

Tabela AI.28 – Dados do Ensaio 28 com tempo de permanência do lodo de 44 dias

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,63	66
5,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,79	58
6,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,72	61
7,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,67	64

Condições operacionais do Ensaio 29:

- 24 horas de mistura
- 30 minutos de sedimentação
- 40 s⁻¹ de gradiente
- Sem polímero
- 100 mg/L de concentração de lodo na mistura

Tabela AI.29 – Dados do Ensaio 29 com tempo de permanência do lodo de 44 dias

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,01	100
5,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,02	99
6,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,12	93
7,0	80	1,6	100	1,85	0,00	1,85	0,20	89

Condições operacionais do Ensaio 30:

- 15 minutos de mistura
- 30 minutos de sedimentação
- 40 s⁻¹ de gradiente
- Sem polímero
- 52 mg/L de concentração de lodo na mistura
- 44 dias de tempo de permanência do lodo

Tabela AI.30 – Dados do Ensaio 30 com tempo de permanência do lodo de 44 dias

pH	Volume de lodo (mL)	Volume total no jarro (L)	Concentração de lodo na mistura (mg/L)	Concentração de fósforo (mg/L)				Remoção (%)
				Efluente final da ETE Barueri	Inserida solução padrão	Inicial do Ensaio	Final do Ensaio	
4,0	32	1,6	52	1,01	0,00	1,01	0,70	31
5,0	32	1,6	52	1,01	0,00	1,01	0,59	42
6,0	32	1,6	52	1,01	0,00	1,01	0,44	56
7,0	32	1,6	52	1,01	0,00	1,01	0,46	55

Tabela AII.1 – Dados de Potencial Zeta dos Ensaios 9, 10 e 27

pH	Potencial Zeta (mV)		
	Ensaio 9	Ensaio 10	Ensaio 27
4,0	-6,3	-7,2	-12,3
5,0	-16,1	-15,4	-11,4
6,0	-16,6	-15,2	-11,4
7,0	-15,5	-17,4	-13,7

Anexo 3 – Difractogramas das amostras de lodo da ETA Alto Cotia