FERNANDA FERRARI GUALBERTO

**OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA NA
REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTOS SANITÁRIOS MEDIANTE A
UTILIZAÇÃO DE SAIS DE FERRO COMO COAGULANTE**

São Paulo

2009

FERNANDA FERRARI GUALBERTO

**OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA NA
REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTOS SANITÁRIOS MEDIANTE A
UTILIZAÇÃO DE SAIS DE FERRO COMO COAGULANTE**

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

**Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária**

**Orientador:
Sidney Seckler Ferreira Filho**

**São Paulo
2009**

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, 25 de junho de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Gualberto, Fernanda Ferrari

Otimização de processo de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante / F.F. Gualberto. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.

p.

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

1. Fósforo (Remoção) 2. Precipitação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho, pela orientação segura e precisa, pelo incentivo e pela compreensão nos momentos difíceis;

À Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP, pela disponibilização do material necessário a execução desse trabalho;

Ao Fabio e ao Laerte, pela ajuda inestimável nos ensaios de laboratório;

Aos funcionários e professores do PHD – EPUSP, por toda a colaboração e incentivo;

A Aquamec Equipamentos SA pela oportunidade de crescimento e desenvolvimento proporcionada;

A todos os amigos e colegas que estiveram presentes em cada etapa de desenvolvimento;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A presente pesquisa teve como objetivo a otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante. Analisou-se a remoção de matéria orgânica e produção de lodo obtidas. O trabalho foi desenvolvido com efluentes provenientes de duas estações de tratamento da SABESP, sendo elas a ETE Barueri – lodos ativados convencional e ETE Ribeirão Pires – tratamento anaeróbio com reatores UASB. Os ensaios de “Jar-Test” foram conduzidos em laboratório e o coagulante utilizado foi o cloreto férrico. Os resultados obtidos demonstram que a dosagem do coagulante, em ambos os efluentes estudados, resulta na remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L. As dosagens de coagulante necessárias foram de 80 mg/L para a ETE Barueri e 60 mg/L para a ETE Ribeirão Pires. A remoção de carga orgânica também foi alcançada e valores de $DBO_{5,20}$ inferiores a 10 mg/L são obtidos com dosagens inferiores às necessárias para a remoção de fósforo. A dosagem de coagulante necessária para a remoção de $DBO_{5,20}$ a valores inferiores a 10 mg/L foi de 40 mg/L. A produção de lodo é o principal problema encontrado quando se utiliza precipitação química, a quantidade de lodo produzida é significativa e deve ser levada em consideração no dimensionamento do sistema de tratamento e disposição final. Incrementos na produção de lodo da ordem de 113% foram obtidos para a ETE Barueri e 51% para a ETE Ribeirão Pires quando foram consideradas as dosagens de coagulante necessárias a remoção de fósforo totais a valores inferiores a 1 mg/L.

Palavras chaves: Fósforo (remoção). Precipitação Química. Sais de Ferro.

ABSTRACT

The aim of the present study was the chemical precipitation optimization of phosphorus from domestic wastewater with a ferric salt as coagulant. The organic matter removal and the sludge production obtained were analyzed. The study was developed with effluents from two wastewater plants from SABESP, such as ETE Barueri – conventional activated sludge and ETE Ribeirão Pires – anaerobic treatment with UASB reactors. “Jar-Test” tests were done in laboratory and the coagulant used was the ferric chloride. The results show that the coagulant dosage, in both effluents studied, results in a total phosphorus removal to values lower than 1 mg/L. The necessary coagulant dosages were 80 mg/L to ETE Barueri and 60 mg/L to ETE Ribeirão Pires. The organic matter removal also was obtained and values of BOD lower than 10 mg/L are obtained to lower dosages than the necessary dosage to phosphorus removal. The necessary coagulant dosage to BOD removal to values lower than 10 mg/L was 40 mg/L. The sludge production is the main problem when chemical precipitation is used, the amount of sludge produced is significant and must be taken into consideration in the system project of treatment and final disposal. Increases in the sludge production were around 113% to ETE Barueri and 51% to ETE Ribeirão Pires when the necessary coagulants dosages were considered to total phosphorus removal to values lower than 1 mg/L.

Key words: Phosphorous (removal). Chemical Precipitation. Ferric Salts

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema Phoredox (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)	22
Figura 2: Sistema Bardenpho Modificado – 3 reatores (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)	23
Figura 3: Sistema Bardenpho Modificado – 5 reatores (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)	23
Figura 4: Sistema UCT – 3 ou 5 reatores (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)	24
Figura 5: Sistema UCT Modificado (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)	24
Figura 6: Sistema Johannesburg (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)	25
Figura 7: Diagramas de equilíbrio de solubilidade (SEDLAK, 1991)	28
Figura 8: Dosagens de ferro típicas versus curva de fósforo residual solúvel (SEDLAK, 1991)	30
Figura 9: Curva de Solubilidade do Ferro para Fetotal menor do que Ptotal	39
Figura 10: Precipitação Global do Ferro para Fetotal menor Ptotal	39
Figura 11: Curva de Solubilidade do Ferro para Fetotal igual a Ptotal	40
Figura 12: Precipitação Global do Ferro para Fetotal igual Ptotal	41
Figura 13: Curva de Solubilidade do Ferro para Fetotal maior do que Ptotal	41
Figura 14: Precipitação Global do Ferro para Fetotal maior Ptotal	42
Figura 15: Diagrama de Solubilidade do FePO_4 e AlPO_4	43
Figura 16: Pré-precipitação - Pontos possíveis de aplicação de coagulantes para a remoção de fósforo (METCALF & EDDY, 2003).	48
Figura 17: Precipitação Simultânea - Pontos possíveis de aplicação de coagulantes para a remoção de fósforo (METCALF & EDDY, 2003).	49
Figura 18: Pós-Precipitação - Pontos possíveis de aplicação de coagulantes para a remoção de fósforo (METCALF & EDDY, 2003).	49
Figura 19: Fluxograma de Processo ETE Barueri	57
Figura 20 Poço distribuidor	58
Figura 21 - Grades médias	60
Figura 22 – Caixa de areia (em manutenção)	62
Figura 23 – Tanques de pré-aeração	63
Figura 24 - Decantador primário (no detalhe, o raspador mecânico)	64
Figura 25 - Tanque de aeração (no detalhe, tanque vazio)	66
Figura 26 – Decantador secundário	67

Figura 27 – Adensador por gravidade	69
Figura 28 –Adensador por flotação.	70
Figura 29 – Unidade de digestão	72
Figura 30 - Instalações de tratamento preliminar	74
Figura 31 - Reatores UASB.....	74
Figura 32 – Leitos de secagem de lodo	75
Figura 33 – Queimador de gases.....	76
Figura 34: Curva de Titulação – Efluente Tratado ETE Barueri	81
Figura 35: Curva de Titulação – Efluente Tratado ETE Ribeirão Pires	81
Figura 36 – ETAPA C – Ensaio de “Jar Test”	83
Figura 37 – ETAPAS D e E – Ensaio de “Jar Test”	84
Figura 38 – ETAPA F – acerto de rotação do sistema - Ensaio de “Jar Test”	84
Figura 39 – ETAPA F – dosagem do coagulante e do ácido ou base - Ensaio de “Jar Test”	85
Figura 40 – ETAPA G – Ensaio de “Jar Test” – coleta de amostras para análise de sólidos	85
Figura 41 – ETAPA H – Ensaio de “Jar Test”	86
Figura 42 – ETAPA I – Ensaio de “Jar Test”	87
Figura 43 – ETAPA J – vista superior – Ensaio de “Jar Test”	87
Figura 44 – ETAPA J – vista frontal – Ensaio de “Jar Test”	88
Figura 45: Remoção de $DBO_{5,20}$ em função da dosagem de coagulante.....	92
Figura 46: Remoção de COT em função da dosagem de coagulante.....	92
Figura 47: Remoção de Fósforo Total em função da dosagem de coagulante	95
Figura 48: Remoção de Ortofosfato em função da dosagem de coagulante	95
Figura 49 – Concentração de fósforo total na fase líquida em função da dosagem de coagulante – Efluente Tratado ETE Barueri. MARGUTI (2008)	96
Figura 50: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 2	98
Figura 51: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 3	98
Figura 52: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 2.....	99
Figura 53: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 3.....	99
Figura 54: Produção de Lodo Total em função da dosagem de coagulante	101
Figura 55: Produção de Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante.....	101

Figura 56: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 1	103
Figura 57: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 2	103
Figura 58: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 3	104
Figura 59: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1	104
Figura 60: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2	105
Figura 61: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3	105
Figura 62: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1	107
Figura 63: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2	107
Figura 64: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3	108
Figura 65: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante.....	109
Figura 66: Remoção de $\text{DBO}_{5,20}$ em função da dosagem de coagulante.....	112
Figura 67: Remoção de COT em função da dosagem de coagulante.....	112
Figura 68: Remoção de Fósforo Total em função da dosagem de coagulante	114
Figura 69: Remoção de Ortofosfato em função da dosagem de coagulante	115
Figura 70: Concentração de fósforo total na fase líquida em função da dosagem de coagulante – Efluente Tratado da ETE Ribeirão Pires. MARGUTI (2008)	116
Figura 71: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 1	117
Figura 72: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 2	117
Figura 73: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 1...	118
Figura 74: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 2...	118
Figura 75: Produção de Lodo Total em função da dosagem de coagulante	120
Figura 76: Produção de Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante.....	121

Figura 77: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 1	122
Figura 78: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 2	122
Figura 79: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 3	123
Figura 80: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1	123
Figura 81: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2	124
Figura 82: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3	124
Figuras 83: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1	125
Figuras 84: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2	126
Figuras 85: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3	126
Figura 86: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante.....	127
Figura 87: Remoção de $DBO_{5,20}$ em função da dosagem de coagulante.....	128
Figura 88: Remoção de COT em função da dosagem de coagulante.....	130
Figura 89: Remoção de Fósforo Total em função da dosagem de coagulante	131
Figura 90: Remoção de Ortofosfato em função da dosagem de coagulante	132
Figura 91: Concentrações Residuais de Fósforo Total versus Sólidos em Suspensão Totais – ETE Barueri	133
Figura 92: Concentrações Residuais de Fósforo Total versus Sólidos em Suspensão Totais – ETE Ribeirão Pires	134
Figura 93: Incremento na Produção de Lodo em função da dosagem de coagulante .	135
Figura 94: Porcentagem de sólidos fixos presente nos sólidos em suspensão total com e sem dosagem do coagulante metálico	136
Figura 95: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens de diferentes sistemas de remoção biológica de fósforo (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).....	26
Tabela 2: Precipitados formados durante a precipitação do fosfato (SEDLAK, 1991) ...	28
Tabela 3 - Equações de hidrólise e constantes de equilíbrio (MARGUTI, 2007).....	31
Tabela 4 – Consumo de ácido e/ou base na curva de titulação – ETE Barueri	78
Tabela 5 – Consumo de ácido e/ou base na curva de titulação – ETE Ribeirão Pires...	79
Tabela 6 - Características do “Jar-Test”	88
Tabela 7: Caracterização do Efluente Tratado – ETE Barueri	90
Tabela 8: Caracterização do Efluente Tratado – ETE Ribeirão Pires.....	110

SUMÁRIO

1	Introdução	11
2	Objetivo	15
3	Revisão Bibliográfica.....	16
3.1	Fontes de Fósforo em esgotos sanitários	16
3.2	Formas do Fósforo em esgotos sanitários	17
3.3	Processos de remoção de fósforo de esgotos sanitários.....	19
3.3.1	Generalidades.....	19
3.3.2	Processos Biológicos de Tratamento.....	20
3.3.3	Processos Físico-Químicos de Tratamento	26
3.4	Comportamento Químico do Ferro em Meio Aquoso.....	35
3.4.1	A Importância do pH	42
3.5	Estratégias para Remoção de Fósforo.....	47
3.6	Produção de lodo	50
3.6.1	Impactos no Manuseio do Lodo	52
3.6.2	Disposição Final.....	54
4	Materiais e Métodos	55
4.1	Considerações Gerais.....	55
4.2	ETE Barueri	56
4.3	ETE Ribeirão Pires.....	73
4.4	Caracterização dos Efluentes	76
4.5	Curva de Titulação	77
4.6	Ensaio de “Jar-Test”	82
5	Resultados e Discussões	90
5.1	ETE Barueri	90
5.1.1	Apresentação da Qualidade do Efluente Tratado	90
5.1.2	Remoção de Carga Orgânica	91
5.1.3	Remoção de Fósforo	94
5.1.4	Produção de Lodo.....	100
5.2	ETE Ribeirão Pires.....	110
5.2.1	Apresentação da Qualidade do Efluente Tratado	110
5.2.2	Remoção de Carga Orgânica	111

5.2.3	Remoção de Fósforo	114
5.2.4	Produção de Lodo.....	120
5.3	Comparação dos Resultados Obtidos para os Efluentes da ETE Barueri e ETE Ribeirão Pires	128
6	Conclusões e Recomendações.....	138
7	Referências Bibliográficas.....	140

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com sistemas de tratamento de efluentes no Brasil, diferentemente do observado em países da Europa e Estados Unidos, tem seu início nas últimas décadas. Entre as décadas de 40 e 60 os países desenvolvidos tinham como principal objetivo a implantação de sistemas de tratamento de esgoto que garantissem a eficiência de remoção de compostos biodegradáveis e sólidos em suspensão totais. A partir da década de 70 surge a necessidade de remodelação dos sistemas implantados visando a remoção de nutrientes, sendo estes o nitrogênio e o fósforo.

A realidade brasileira difere desses países no tocante implantação de sistemas de tratamento de esgotos. O Brasil apresenta uma grande variedade de situações indo de localidades que apresentam estações implantadas para remoção de nutrientes, passando por aquelas que foram projetadas somente para remoção de compostos biodegradáveis e sólidos em suspensão totais e terminando em locais com ausência de qualquer tipo de tratamento de seus efluentes.

Como exemplos a serem citados tem-se a CAESB (Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal), que atende 2,17 milhões de pessoas com serviços de abastecimento de água e 2,03 milhões com serviços de esgotamento sanitário, o que corresponde, respectivamente, a 99% e 93% da população regularmente instalada no Distrito Federal e, quanto ao esgotamento sanitário, a Companhia trata 100% dos esgotos coletados. (<http://www.caesb.df.gov.br> acessado em julho de 2008) A companhia possui tratamento a nível terciário nas ETES Brasília Sul e Brasília Norte pois o efluente tratado é descartado no lago Paranoá.

A SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) atende 26,2 milhões de pessoas e apresenta índices de tratamento de água de 100%, coleta de esgoto de 79% e tratamento de esgotos de 66% (<http://www.sabesp.com.br> acessado em julho de 2008). As estações operadas pela SABESP operam em níveis secundários de tratamento.

A SANEPAR atende 8,5 milhões de pessoas com água tratada, o que representa, na prática, 100% da população urbana em sua área de concessão. Em esgotamento sanitário, a Companhia atende 153 localidades, totalizando 4,4 milhões de pessoas com acesso à rede coletora de esgotos mantida pela Companhia. Os serviços de esgotamento alcançam 51,5% da população urbana na área de concessão e do volume de esgotos coletados, 95,7% recebe tratamento, um dos melhores índices nacionais do setor. (<http://www.sanepar.com.br> acessado em julho de 2008). Porém a Companhia apresenta somente tratamento em nível secundário, baseado em tratamentos anaeróbio e aeróbio para remoção de matéria orgânica.

A necessidade de tratamento de efluentes a nível terciário, ou seja, que promova a remoção de nutrientes advém da necessidade de controle dos processos de eutrofização. Nas últimas décadas cresceu a consciência de que a remoção de nutrientes das águas residuárias é uma medida importante para preservar a qualidade dos corpos de água receptores de efluentes de sistemas de tratamento. O lançamento de grandes quantidades de nutrientes nas águas de superfície tende a causar um crescimento exacerbado da vida aquática nestas. A presença de nitrogênio e fósforo, juntamente com dióxido de carbono, são condições necessárias para o crescimento de microrganismos autótrofos como, por exemplo, algas. O crescimento explosivo de algas em águas de superfície pode levar a distúrbios da sua ecologia - enquanto de dia as algas são produtoras de oxigênio através do processo de fotossíntese, de noite consomem oxigênio (respiração) e, quando a sua concentração é demasiada, resulta na depleção desse gás na água com a conseqüente morte dos microrganismos e macrorganismos que dele dependem para o seu metabolismo. O desequilíbrio da ecologia de águas de superfície devido a teores excessivos dos nutrientes nitrogênio e fósforo é a eutrofização.

Na prática, a taxa do crescimento da vida aquática nas águas de superfície é determinada pela disponibilidade limitada de nitrogênio ou de fósforo. Qual dos dois elementos eutrofizantes é limitante dependerá das características da água e do solo do leito. Se a introdução de nitrogênio na sua forma adequada (amônia) é limitada, então esta substância pode ser produzida dentro da própria água de superfície por certos microrganismos que o sintetizam a partir do nitrogênio molecular. Desse

modo para assegurar um combate efetivo a eutrofização, a remoção de nitrogênio não é necessariamente suficiente, idealmente deve-se eliminar também o fósforo.

Os parâmetros restritivos impostos pela legislação (CONAMA 357) para a emissão de nutrientes, visando o controle da eutrofização de corpos de água, obrigam a adoção de tratamentos complementares para a remoção dos mesmos.

Na nova resolução do CONAMA n°. 357/05, de 17 de março de 2005, que substitui a antiga resolução n°. 20/86, o valor limite da concentração de fósforo de 0,025 mgP/L, em rios de classes 2 e 3, é extremamente restritivo, além de ser muito difícil de ser cumprido.

De acordo com o CONAMA n°. 357/05, existem outros valores para a quantidade fósforo total dependendo do enquadramento do corpo receptor. Esta nova resolução leva em conta o tipo do ambiente do corpo classificando-os em lóticos – relativos a águas continentais moventes, lênticos – referindo-se a águas paradas e com movimentos lentos e de transição ou tributários de ambiente lêntico.

Os valores são descritos a seguir:

- Para águas de classe 1 – 0,020 mgP/L (lêntico),
0,025 mgP/L (transição) e
0,1 mgP/L (lótico).
- Para águas de classe 2 - 0,030 mgP/L (lêntico),
0,050 mgP/L (transição) e
0,1 mgP/L (lótico).
- Para águas de classe 3 - 0,050 mgP/L (lêntico),
0,075 mgP/L (transição) e
0,15 mgP/L (lótico).

Deste modo, e considerando que a remoção preferencial de nitrogênio dá-se por via biológica, a remoção de fósforo pode ser obtida por processos biológicos ou físico-químicos.

Os processos de remoção biológica de fósforo apresentam vantagens e desvantagens em relação aos processos físico-químicos, não se podendo afirmar que um seja superior ao outro. Portanto, deve-se estudar cada caso em função de suas características técnicas locais e de condicionantes de engenharia, podendo até ser adotado uma combinação dos processos.

Os processos físico-químicos são muito flexíveis, podendo ser facilmente adaptados a sistemas existentes de tratamento e, levando-se em consideração a escassez de recursos financeiros para implantação de novas unidades, apresentam menor custo de implantação quando comparados aos processos biológicos de remoção de fósforo, ainda que seus custos operacionais (consumo de produtos químicos e geração de lodo) sejam superiores.

Portanto, o estudo, a avaliação e a otimização da remoção de fósforo no tratamento de esgotos sanitários, mediante o emprego de processos físico-químicos de precipitação química com o uso de sais de ferro como coagulante torna-se uma ferramenta fundamental nesse processo.

2 OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é estudar, avaliar e otimizar o processo de remoção de fósforo no tratamento de esgotos sanitários, mediante o emprego de processos físico-químicos de precipitação química com o uso de sais de ferro como coagulantes.

Deste modo, pretendeu-se mais especificamente:

- Estudar a quantidade de fósforo total e ortofosfato presentes em efluentes de sistemas anaeróbios e aeróbios de tratamento.
- Avaliar a remoção de fósforo em efluentes de sistemas anaeróbios e aeróbios de tratamento de esgotos, com a definição de dosagens ótimas de coagulante e faixas de pH adequadas à otimização do processo físico-químico de precipitação química.
- Determinação da produção de lodo gerado nos processos de precipitação físico-química de fósforo para os efluentes provenientes de processos anaeróbios e aeróbios de tratamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FONTES DE FÓSFORO EM ESGOTOS SANITÁRIOS

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

As concentrações de fósforo nos esgotos sanitários variam de acordo com aspectos nutricionais, urbanização e grau de desenvolvimento industrial, apresentando valores da ordem de 15mg/L nos Estados Unidos e de 6 a 10mg/L no Brasil. Os valores altos apresentados para os Estados Unidos justificam-se pelo uso bastante difundido de detergentes domésticos, uso este limitado em nosso país pela condição econômica da população e injustificável devido à baixa dureza de grande parte de nossas águas naturais. Em alguns países a concentração de polifosfatos nos detergentes varia de 35 a 65% (águas duras) enquanto que no Brasil esta quantidade varia em torno de 14%. (VON SPERLING, 1996).

O controle dos processos de eutrofização em corpos de água sinaliza a necessidade de implantação de sistemas de redução de lançamento de fósforo nos mesmos, possível através das seguintes formas: redução de suas concentrações na fonte, uso agrônômico do efluente ou sua redução durante o processo de tratamento.

As reduções na fonte são possíveis através da substituição do composto orgânico tripolifosfato de sódio (TPFS) por ácido nitroloacético (NTA), zeólitas ou ácidos orgânicos sulfonados insaturados nos detergentes de uso doméstico, prática comum

em países como a Suíça e Estados Unidos. O uso de detergentes a base de polifosfatos influencia significativamente os teores de fósforo das águas residuárias e podem ser responsáveis por quase metade da contribuição de fósforo nos esgotos sanitários (VON SPERLING, 1996). Portanto, tal iniciativa proporcionando redução de 30 a 40% da concentração de fósforo nos esgotos sanitários, o restante (60 a 70%) deverá ser removido pelas Estações de Tratamento projetadas e operadas para tanto.

Estudos sobre a viabilidade do uso agronômico do efluente estão sendo desenvolvidos. Segundo GOMES et al (2009), A legalização do uso de águas residuárias na agricultura certamente colocará parâmetros bacteriológicos que tornarão necessárias a desinfecção do efluente para o controle de doenças veiculadas pela água. O trabalho desenvolvido teve como objetivo avaliar o aporte de nutrientes à cultura de cana-de-açúcar pela irrigação com efluente de estação de tratamento de esgoto (EETE) e EETE desinfetado (EETED) por solução de hipoclorito de sódio. A desinfecção do efluente com hipoclorito de sódio atingiu o objetivo sanitário. Muito pouco foi alterado na constituição do EETED em relação EETE, havendo incremento no teor de $P-PO_4^{-}$. O aporte de nutrientes pela irrigação com EETE e com EETED supriu a necessidade da cana-de-açúcar para P, S, N, Ca, K e B.

3.2 FORMAS DO FÓSFORO EM ESGOTOS SANITÁRIOS

O fósforo pode se apresentar nas águas sob três formas diferentes, sendo estas: fosfatos orgânicos – fósforo compõe moléculas orgânicas, ortofosfatos (fosfatos inorgânicos) – radicais PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} e $H_2PO_4^{-}$ que se combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas e polifosfatos (fosfatos inorgânicos) ou fosfatos condensados – polímeros de ortofosfatos.

A especiação química típica do fósforo em esgotos sanitários brutos indica que a maior parte dele encontra-se na forma de fósforo solúvel (90%) sendo o restante presente na forma de fósforo insolúvel. A remoção de material particulado e coloidal

presente nos esgotos sanitários, através de simples separação sólido/líquido, conduz a uma eficiência reduzida de eliminação do fósforo, justificando-se, portanto a adoção de processos biológicos ou físico-químicos para uma melhor desempenho de remoção.

O fósforo orgânico é encontrado nos esgotos sanitários na forma dissolvida ou na forma insolúvel, porém suas concentrações não ultrapassam 10% da concentração total, o que faz com que a maior parte do fósforo presente em esgotos sanitários esteja na forma de fósforo inorgânico.

Os ortofosfatos são caracterizados por conter moléculas com apenas um átomo de fósforo. Segundo SAWYER et al (1994), os ortofosfatos mais importantes encontrados na prática na engenharia ambiental são: fosfato trisódio (Na_3PO_4), fosfato disódio (Na_2HPO_4), fosfato monosódio (NaH_2PO_4) e o fosfato diamônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Os ortofosfatos são diretamente disponíveis para o metabolismo biológico sem necessidade de conversões a formas mais simples.

Os polifosfatos são caracterizados por apresentar moléculas com mais de um átomo de fósforo. Segundo SAWYER et al (1994), os polifosfatos mais importantes encontrados na prática na engenharia ambiental são: hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$), tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) e o pirofosfato tetrasódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Os polifosfatos, durante os processos de tratamento de esgotos sanitários anaeróbios e aeróbios, juntamente com o fósforo orgânico, tendem a ser hidrolisados e transformados a ortofosfatos, o que possui uma importância significativa quando se considera a opção de sua remoção por processos físico-químicos.

Geralmente os processos de hidrólise de polifosfatos de alto peso molecular envolvem a hidrólise inicial da molécula – com sua posterior quebra em espécies de menor peso molecular, seguida da liberação de moléculas fosfatadas ligas às extremidades de sua cadeia molecular, produzindo uma molécula de ortofosfato e uma espécie polifosfatada com uma molécula de fósforo a menos.

3.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTOS SANITÁRIOS

3.3.1 GENERALIDADES

A remoção de fósforo nos processos de tratamento de esgotos sanitários visa a eliminação de seu excesso possibilitando a sua disposição em corpos receptores. Conforme apresentado anteriormente, a maior parte do fósforo presente em esgotos sanitários encontra-se na forma solúvel, portanto, sua remoção deve contemplar a sua transferência para a fase sólida (insolúvel) e sua posterior remoção em unidades de separação sólido-líquido.

Os principais processos de remoção de fósforo da fase líquida, de acordo com a tecnologia de tratamento adotada, são:

1. Processos físico-químicos de precipitação química utilizando coagulantes metálicos (sais de ferro ou alumínio);
2. Processos biológicos de tratamento; e
3. Troca iônica e adsorção.

Os métodos físicos são caros e muitas vezes ineficientes, removendo apenas 10% de fósforo total.

Os processos de tratamento mais empregados são o físico-químico e o biológico, ou ambos combinados. Não se pode afirmar que uma alternativa seja melhor do que outra e, em função das características específicas do problema a ser solucionado, ambos os processos podem ser atrativos.

O tratamento biológico chega a remover 97% de fósforo total, porém sua eficiência é extremamente susceptível a problemas operacionais e mudança nas características dos esgotos sanitários, enquanto que os tratamentos físico-químicos são processos mais seguros e bem estabelecidos.

3.3.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO

Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (1999), a remoção de fósforo se efetiva através de descarga junto com o lodo de excesso. O lodo biológico normal contém em torno de 2,5% de fósforo. A remoção adicional é possível através da introdução de uma zona anaeróbia – ausência de oxigênio e nitrato, no reator biológico do sistema de lodo ativado. A exposição do lodo à condição anaeróbia e seqüencialmente a condição aeróbia faz com que se desenvolva uma massa de lodo rica em fósforo, sendo possível a remoção do ortofosfato da fase líquida. O fósforo acaba sendo descartado no lodo de excesso que, nesse caso, tem um teor de fósforo muito maior que o lodo normal.

O aspecto fundamental da remoção biológica de fósforo é a chamada absorção em excesso de fósforo pelo lodo (luxury uptake). Em sistemas de remoção biológica de fósforo forma-se uma população mista entre o lodo “normal” com teor de fósforo de 2,5% e o lodo enriquecido com 38% de fósforo.

As condições que levam ao enriquecimento do lodo ativo com fósforo são baseadas nos seguintes pontos (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999):

1. A fração de massa de fósforo no lodo ativo tende a aumentar quando o lodo em alguma parte do sistema é exposto a uma condição anaeróbia (sem oxigênio dissolvido nem nitrato). O lodo ativo nesse ambiente libera fosfato para a fase líquida do licor misto e, nas zonas anóxicas e aeróbias subseqüentes, há uma incorporação de fosfato pelo lodo de tal modo que a fração de massa de fósforo no lodo ativo de um sistema com uma zona anaeróbia geralmente é bem superior àquela num sistema sem essa zona. Na região anaeróbia, as concentrações de fosfato podem atingir valores da ordem de 40 mg/L a 50 mg/L. Há absorção em excesso (luxury uptake) de fósforo.
2. A exposição do lodo a um ambiente anaeróbio é uma condição necessária, mas não suficiente para induzir o fenômeno de liberação e absorção. A fração de

massa de fósforo no lodo ativo é influenciada pela concentração do material rapidamente biodegradável na zona anaeróbia – concentração mínima de 25 mg/L.

3. A presença de um reator anaeróbio com ácidos graxos voláteis a montante dos outros reatores causa o desenvolvimento de uma população bacteriana que normalmente não se desenvolve em sistema de lodos ativados: os organismos poli-P.

4. Em um ambiente anaeróbio (sem oxigênio nem nitrato) os organismos aeróbios não podem utilizar o material orgânico, mas os organismos poli-P tem a alternativa de armazenar nas suas células os ácidos graxos voláteis (acetato) do material orgânico no afluente como polihidroxibutirato (PHB). Para efetuar esse processo, os organismos usam energia de polifosfatos armazenados anteriormente. O polifosfato (que estava armazenado na célula) então se transforma em fosfato e passa para a fase líquida. Nas condições anóxica e aeróbia que o lodo encontra nos reatores subseqüentes, o PHB é metabolizado pelos organismos poli-P para finalidades catabólicas e anabólicas, usando nitrato ou oxigênio como oxidantes. Parte da energia obtida no catabolismo é utilizada para regeneração do polifosfato perdido no reator anaeróbio. Neste processo é que se observa a absorção de fosfato da fase líquida para dentro dos organismos. Outra parte da energia é usada para o crescimento dos organismos poli-P.

5. O crescimento dos organismos poli-P depende diretamente da presença de acetato no reator anaeróbio. É de vital importância que se evite a entrada de nitrato neste, uma vez que no processo de desnitrificação o acetato seria oxidado pelos organismos “normais” usando o nitrato.

Segundo SEDLAK (1991), a zona anaeróbia é descrita como “seletor biológico” para microrganismos armazenadores de fósforo. Ou seja, essa zona permite o desenvolvimento ou seleção de uma população de organismos armazenadores de fósforo no sistema, onde os níveis de fósforo são significativamente elevados.

Segundo EPA (1987), uma desvantagem do processo de remoção biológica de fósforo é que, para que se atinjam valores de ordem de 1mg/L de fósforo total no efluente, é necessária uma decantação secundária bastante eficiente.

Os sistemas conhecidos de remoção biológica de fósforo diferenciam-se basicamente, pela maneira que se mantém uma zona anaeróbia e a protege contra a introdução de nitrato, são eles:

A. PHOREDOX

Dois reatores em série, sendo o primeiro (que recebe o afluente) anaeróbio e o segundo aeróbio. O lodo de retorno é recirculado do decantador final para o reator anaeróbio, não há recirculação entre os reatores. Não há remoção de nitrogênio, portanto não exige idade de lodo longa (para nitrificação) nem zona anóxica (para desnitrificação), sendo um sistema compacto. A aplicação é restrita a climas frios e temperados.

Figura 1: Sistema Phoredox (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)

B. SISTEMA BARDENPHO MODICADO (3 OU 5 REATORES)

Adicionou-se uma zona anaeróbia ao sistema Bardenpho convencional, colocando-a a montante do primeiro reator anóxico, recebendo o afluente e o lodo de retorno. Exige remoção completa do nitrato no sistema para que não haja comprometimento

da concentração de fósforo que pode ser removido devido a redução de material rapidamente biodegradável na zona anaeróbia.

Figura 2: Sistema Bardenpho Modificado – 3 reatores (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)

Figura 3: Sistema Bardenpho Modificado – 5 reatores (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)

C. SISTEMA UCT E SISTEMA UCT MODIFICADO

O sistema evita a introdução de nitrato na zona anaeróbia pela introdução do lodo da zona anóxica para a zona anaeróbia. Na zona anóxica a concentração de nitrato é mantida baixa através de um controle da taxa de recirculação do reator aeróbio para o anóxico ("a"), de tal maneira que o nitrato disponível para desnitrificação na zona anóxica se iguala à capacidade de desnitrificação desta. O sistema UCT modificado

foi desenvolvido para assegurar que não haja introdução de nitrato, mesmo quando a concentração de nitrato e a taxa de desnitrificação variam com o tempo: divide-se a zona anóxica, descarregando o lodo de retorno na primeira parte e utiliza-se a segunda parte para desnitrificação de nitrato, introduzido com a recirculação “a”. Nessas condições, na primeira parte da zona anóxica, a remoção de nitrato será completa de modo que não haverá introdução do íon para a zona anaeróbia. O preço que se paga é que a zona anóxica é subtilizada e que, portanto a concentração de nitrato no efluente tende a ser maior.

Figura 4: Sistema UCT – 3 ou 5 reatores (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)

Figura 5: Sistema UCT Modificado (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)

D. SISTEMA JOHANNESBURG

O sistema tem como particularidade que o licor misto da zona aeróbia passa para o decantador, enquanto o lodo de retorno é descarregado numa zona anóxica. Como a concentração de lodo decantado é maior que o lodo antes da decantação, a taxa de desnitrificação na zona de pós-D será proporcionalmente maior, de modo que se pode produzir um licor misto sem nitrato na saída do reator pós-D (que descarrega na zona anaeróbia), embora haja presença de nitrato no efluente.

Pode-se projetar sistemas com remoção de nitrogênio e fósforo de tal maneira que se pode mudar de um sistema para outro quando as condições se modificam.

Figura 6: Sistema Johannesburg (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)

A Tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens dos diferentes sistemas de remoção biológica de fósforo.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens de diferentes sistemas de remoção biológica de fósforo (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999)

TIPO DE SISTEMA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Phoredox	Sistema pequeno Simples Curto tempo de permanência	Não tem nitrificação Em climas quentes não é confiável
Bardenpho modificado (3 reatores)	Alta taxa de desnitrificação Idade de lodo curta	Pode não funcionar (recirculação de nitrato) Desnitrificação incompleta Tendência de formação de lodo filamentoso
Bardenpho modificado (5 reatores)	Boa remoção de nitrogênio	Se a desnitrificação é incompleta, o nitrogênio passa para a zona anaeróbia, prejudicando a remoção de fósforo
UCT	Prevenção de recirculação de nitrato	Desnitrificação incompleta Uso da capacidade de desnitrificação é ineficiente
UCT modificado	Assegura melhor condição anaeróbia	Menos Desnitrificação
Johannesburg	Uso eficiente do reator para remoção de nitrogênio	Remoção de nitrogênio incompleta

Ao se comparar os diferentes sistemas observa-se que a maior diferença entre as opções é a maneira de se usar a zona anóxica. Nos sistemas de maior proteção contra a entrada de nitrato na zona anaeróbia, a zona anóxica é relativamente subutilizada de modo que a remoção de nitrato será menor que a capacidade de desnitrificação. Quanto mais se explora a capacidade de remoção de nitrato na zona anóxica, menor será a proteção de contaminação com nitrato na zona anaeróbia e conseqüentemente maior será a vulnerabilidade da remoção de fósforo em excesso.

Em função dos inúmeros fatores que podem causar perturbações nos processos biológicos de fósforo e, associado as altas eficiências de remoção requeridas em face de Padrões de Emissão e de Qualidade do Corpo Receptor bastante restritivos do ponto de vista ambiental, a utilização de processos físico-químicos de remoção de fósforo em combinação com processos biológicos de tratamento tem sido vistos como alternativas tecnológicas bastante promissoras.

3.3.3 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE TRATAMENTO

A remoção de fósforo dos efluentes envolve a incorporação do fosfato em partículas (sólidos suspensos) e a sua remoção.

Processos químicos de remoção de fósforo freqüentemente ocorrem com a formação de ortofosfatos pouco solúveis que são removidos por processos de separação de sólidos junto com o lodo biológico de excesso ou separadamente.

A precipitação do fosfato é alcançada pela adição de sais de três metais que formam os ortofosfatos pouco solúveis, sendo eles o cálcio (Ca(II)), ferro (Fe(III) ou Fe(II)) e o alumínio (Al(III)). Os sais mais utilizados são a cal (Ca(OH)_2), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), aluminato de sódio (NaAlO_2), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato ferroso (FeSO_4) e cloreto ferroso (FeCl_2). (SEDLAK, 1991)

Os fatores que afetam a escolha do produto químico para a remoção de fósforo, segundo METCALF & EDDY, são:

- Concentração de fósforo no afluente;
- Concentração de sólidos em suspensão da água residuária;
- Alcalinidade da água residuária;
- Custo econômico do produto químico, incluindo seu transporte;
- Garantia de fornecimento do produto químico;
- Instalações de armazenamento do lodo gerado na estação e sua disposição final (custo do gerenciamento do lodo);
- Compatibilidade com outros processos de tratamento.

O conhecimento da natureza dos fosfatos formados pela adição destes sais às águas residuárias, sua solubilidade e variações de solubilidade com as condições da solução, é essencial para a previsão e o controle dos resultados da remoção química do fosfato.

Uma lista de alguns sólidos que podem ser formados é apresentada na Tabela 2. É importante ressaltar que outros sólidos que não contenham fosfato também podem ser formados, consumindo uma parcela dos sais e aumentando a produção de lodo.

Tabela 2: Precipitados formados durante a precipitação do fosfato (SEDLAK, 1991)

Precipitante do fosfato	Precipitados que podem ser formados
Ca(II)	Fosfato β -tricálcio: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ Hidroxiapatita: $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3(\text{s})$ Fosfato di-cálcio: $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{s})$ Carbonato de cálcio: $\text{CaCO}_3(\text{s})$
Fe(II)	Fosfato ferroso: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ Fosfato férrico: $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_3(\text{s})^*$ Hidróxido ferroso: $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ Hidróxido férrico: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})^*$
Fe(III)	Fosfato férrico: $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z(\text{s})$ Hidróxido férrico: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$
Al(III)	Fosfato de alumínio: $\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_3(\text{s})$ Hidróxido de alumínio: $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$

* formados pela oxidação do Fe(II) para Fe(III) durante os processos de tratamento / (s) – sólido

A Figura 7 apresenta os diagramas de solubilidade consagrados na literatura para a variação de solubilidade dos sólidos precipitados com o pH.

Figura 7: Diagramas de equilíbrio de solubilidade (SEDLAK, 1991)

Segundo a Figura 7, a curva de solubilidade da cal sugere que, para que se obtenha residuais de ortofosfato solúveis baixos, o pH deve ser ajustado em valores elevados (maior que 10). De fato, vai contra as experiências práticas obtidas com efluentes, onde valores de pH inferiores a 10,5 são comumente utilizados. Os gráficos de solubilidade do $\text{FePO}_4(\text{s})$ e $\text{AlPO}_4(\text{s})$, possuem formas similares. Ambos apresentam mínimas solubilidades para valores de pH entre 6,0 e 7,0 para o $\text{AlPO}_4(\text{s})$ e 5,0 – 6,0

para o $\text{FePO}_4(\text{s})$. A mínima solubilidade do $\text{AlPO}_4(\text{s})$ apresenta valores inferiores ao do $\text{FePO}_4(\text{s})$. Segundo SEDLAK (1991) essa curva foi obtida em laboratório através da adição de reagentes químicos à água destilada.

3.3.3.1 CAL

A Cal, que no passado, era o produto químico mais utilizado para a remoção de fósforo, hoje responde pela menor parte deles.

A curva de solubilidade para o fosfato de cálcio apresentada na Figura 7 é uma entre várias que podem ser construídas para a extensa variedade de possibilidades de sólidos formados.

A alcalinidade ao bicarbonato dos efluentes reagem com a cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$), justificando os valores elevados requeridos de cal para a precipitação do fosfato de cálcio. A dosagem requerida de cal é determinada pela alcalinidade total do efluente, sendo aproximadamente uma vez e meia a alcalinidade total expressa em $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$.

Devido a reação da cal com a alcalinidade ao bicarbonato, produzindo carbonato de cálcio sólido, a produção de lodo é elevada inviabilizando muitas vezes a sua utilização.

3.3.3.2 FERRO E ALUMÍNIO

Sais de ferro ou alumínio são os mais utilizados atualmente para a precipitação do fosfato. Quando sais de ferro ou alumínio são adicionados ao efluente para precipitação do fosfato, a curva de dosagem química versus residual de ortofosfato solúvel obtida é apresentada na Figura 8. Esta curva é típica para valores de pH (menores que 7,5) e alcalinidade (aproximadamente $100 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$) moderados.

Concentrações baixas de ortofosfato residual podem ser obtidas, mas somente com elevadas dosagens de Fe(III). Duas regiões predominantes podem ser identificadas – a região estequiométrica, com elevadas concentrações de fósforo no efluente e a região de equilíbrio onde as concentrações de fósforo são menores. Na região estequiométrica a remoção do ortofosfato solúvel é proporcional à adição do sal metálico, enquanto na região de equilíbrio um incremento significativo na dose de sal metálico é requerido para se obter a remoção do ortofosfato solúvel.

Figura 8: Dosagens de ferro típicas versus curva de fósforo residual solúvel (SEDLAK, 1991)

Sais de alumínio são mais baratos, menos corrosivos, mais seguros e produzem menos lodo quando comparados aos sais de ferro, porém o lodo formado é de difícil adensamento e desidratação.

A real estrutura e solubilidade dos sólidos formados na precipitação química com sais metálicos ainda não é conhecida, porém suas estequiometrias indicam que, para obtenção de baixos níveis de fósforo dissolvido, os íons dos sais metálicos devem estar presentes em concentrações excedentes a de fósforo dissolvido.

Ambas as curvas podem ser obtidas usando modelos de equilíbrio de uma ou duas formas de precipitados, sendo elas fosfato férrico ou de alumínio e hidróxido férrico ou de alumínio. Para obtenção do metal, a formação desses precipitados é ditada pelas constantes de equilíbrio que governam a solubilidade, pH inicial, alcalinidade e concentração de ortofosfato solúvel no efluente.

Para grandes dosagens de ferro e alumínio haverá precipitação de dois sólidos, $\text{MeH}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3^{\text{r-1}}(\text{s})$ e $\text{MeOOH}(\text{s})$. Nesta situação a concentração de fosfato solúvel residual é determinada somente pelo pH e nenhuma nova adição de íon metálico irá modificar esses valores, a não ser que o pH também seja alterado. O excesso de íon metálico requerido para a precipitação do fosfato metálico irá precipitar na forma de hidróxido metálico.

A Tabela 3 apresenta as equações de equilíbrio utilizadas para a construção dos modelos de adição de ferro.

Tabela 3 - Equações de hidrólise e constantes de equilíbrio (MARGUTI, 2007)

Equação de Equilíbrio	Constante de Equilíbrio
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + 3\text{OH}^-$	$K_{\text{SP1}} = 10^{-37,11}$
$\text{Fe}^{+3} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{+2}$	$K_1 = 10^{11,81}$
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$K_2 = 10^{22,33}$
$\text{Fe}^{+3} + 3\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_3 = 10^{28,4}$
$\text{Fe}^{+3} + 4\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_4^-$	$K_4 = 10^{34,4}$
$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{PO}_4^{-3} + \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{SP2}} = 10^{-26,4}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_5 = 10^{-2,222}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{-2}$	$K_6 = 10^{-7,179}$
$\text{HPO}_4^{-2} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	$K_7 = 10^{-12,375}$

No entanto, o aspecto que é mais significativo quando se analisa o comportamento do ferro em meio aquoso é que a maior parte das investigações experimentais que foram conduzidas e que tiveram por propósito elucidar os diferentes mecanismos de coagulação foi efetuada com vistas ao seu emprego no tratamento de águas de abastecimento.

Em face da diversidade da qualidade da água de abastecimento público quando comparado com esgotos sanitários, sejam estes na forma bruta ou tratada, muito provavelmente as reações de hidrólise apresentadas na Tabela 3 tenderão a ser deformadas pela formação de complexos do ferro com outros cátions e ânions presentes em esgotos sanitários, como os fosfatos. Além disso, dada a grande dificuldade de serem postulados modelos físico-químicos que permitam a identificação dos mecanismos envolvidos na remoção de fósforo em fase líquida por

meio do emprego de sais de ferro, torna-se obrigatória a condução de investigações experimentais (EL SAMRANI et al, 2004).

3.3.3.3 CONCEITOS BÁSICOS DO PROCESSO FÍSICO QUÍMICO

Segundo HENZE et al (1996) a precipitação química do fosfato é obtida em 4 estágios, a saber:

1. Precipitação
2. Coagulação
3. Floculação
4. Separação

Quando são adicionados sais metálicos tanto à água quanto ao esgoto, geralmente ocorrem, concorrentemente, precipitação e coagulação, sendo que no esgoto, em face da concorrência de maior diversidade de constituintes e em maior concentração, existem mais oportunidades para a precipitação de uma série de compostos que pode acontecer mais rapidamente que a coagulação. Mesmo assim, esses precipitados também precisam ser aglutinados em partículas ou flocos de maior tamanho (o que geralmente é obtido pela dosagem do sal metálico em excesso ou de polieletrólito) para que possam ser removidos por alguma operação de separação de sólidos.

3.3.3.3.1 PRECIPITAÇÃO

De forma simplificada pode-se dizer que a precipitação com sais metálicos é baseada na solubilidade e razão molar entre o íon metálico adicionado e o ortofosfato presente no meio. A precipitação é acompanhada pela redução de alcalinidade e do pH.

A literatura indica que 2 reações ocorrem: formação do fosfato metálico e do hidróxido metálico. A idéia é a de que boa parte dos íons metálicos adicionados precipitem como fosfato, porém a formação de hidróxidos metálicos é boa para o processo, uma vez que os mesmos se precipitam em partículas volumosas e, no processo de floculação, aglutinam partículas menores que não sedimentariam sozinhas.

3.3.3.3.2 COAGULAÇÃO

Os conhecimentos a respeito dos processos de coagulação são limitados quando comparados com os do processo de floculação, devido à complexidade envolvida nos processos de coagulação.

Define-se a coagulação como uma operação unitária responsável pela desestabilização das partículas coloidais em um sistema aquoso (através da adição de químicos), preparando-as para a sua remoção nas etapas subseqüentes do processo de tratamento.

Um conceito importante para a coagulação é a de colóides liofóbicos e colóides liofílicos. Colóides liofóbicos (colóides inorgânicos) são aqueles que formam um sistema heterogêneo com o solvente (Sistema Bifásico). Desta forma, distingue-se uma fase contínua (solvente = água hidrofóbico) e uma fase dispersa (colóides). Uma vez que predomina um sistema bifásico, pode-se definir uma área de interface. Colóides liofílicos (colóides orgânicos) são aqueles que formam um sistema homogêneo com o solvente (solvente = água hidrofílico) (Sistema Unifásico). Desta forma, distingue-se uma única fase contínua tendo o solvente e o sistema coloidal como soluto.

Os mecanismos de desestabilização de partículas coloidais são:

1. Compressão da dupla camada
2. Adsorção-neutralização

3. Varredura
4. Ponte interparticular

Segundo ODEGARD apud SINELLI et al (2002) todos esses mecanismos, com exceção do primeiro, podem ocorrer no tratamento de águas residuárias.

Adsorção-neutralização

Algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas na superfície de partículas coloidais. A desestabilização do colóide depende do pH do meio e das espécies possuírem carga contrária a do colóide, e ocorrerá imediatamente após a dispersão do coagulante no meio.

Varredura

Neste processo, quando sais metálicos são adicionados às águas residuárias em concentrações suficientes para causar a precipitação do hidróxido do metal, as partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e removidas.

Ponte interparticular

Refere-se a uma grande variedade de compostos orgânicos naturais e sintéticos que são caracterizados por apresentarem grandes cadeias moleculares que possuem regiões ionizáveis capazes de agir como eficientes coagulantes.

Esses compostos são chamados polieletrólitos e são classificados de acordo com o sítio de ionização como:

- Catiônicos
- Aniônicos
- Não iônicos

3.3.3.3 FLOCULAÇÃO

A floculação é um processo físico no qual as partículas coloidais são colocadas em contato umas com as outras, de modo a permitir o aumento do seu tamanho físico, alterando, desta forma, a sua distribuição granulométrica.

Existem três mecanismos de floculação, a saber:

1. Floculação por Sedimentação Diferencial: Partículas coloidais com velocidades distintas podem chocar-se umas com as outras em um elemento de volume.
2. Floculação Ortocinética (Gradientes de Velocidade): As partículas são colocadas em contato umas com as outras através do movimento do fluido (presença de gradientes de velocidade). É o tipo mais importante no tratamento de águas residuárias.
3. Floculação Pericínética (Movimento Browniano): As partículas coloidais apresentam um movimento aleatório devido ao seu contínuo bombardeamento pelas moléculas de água. A energia propulsora da floculação pericínética é a energia térmica do fluido. Trata-se de um mecanismo pouco eficaz, demandando muito tempo para ser concluído.

Na mistura rápida busca-se uma distribuição uniforme do coagulante na água, de forma que todas as partículas tenham contato com as espécies hidrolisadas de alumínio ou de ferro, enquanto que na floculação, procura-se obter o maior número possível de encontros, com a formação de agregados que sejam eficientemente removidos por sedimentação ou filtração.

3.4 COMPORTAMENTO QUÍMICO DO FERRO EM MEIO AQUOSO

Segundo Clark et al (1997), quando usado como coagulante, o Ferro (II) segue dois comportamentos dependendo das características do ambiente envolvido.

Primeiramente, Fe (II) pode ser convertido a Fe (III), formando complexos fortemente ligados aos fosfatos, principalmente os condensados. Em segundo lugar, na ausência de oxigênio, Fe (II) não será oxidado a Fe (III) e poderá ser formado um precipitado fino conhecido como vivianita. Ainda segundo o autor, tem se verificado que a eficiência na remoção de fósforo aumenta quando se utiliza Fe (III) que foi gerado no sistema, do que uma solução estoque de Fe (III).

O ferro pode precipitar na forma de hidróxido e na forma de fosfato. Para cada valor de pH, assumindo-se o equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida do coagulante em meio aquoso, a máxima concentração solúvel do coagulante pode ser estimada de acordo com as equações de equilíbrio e suas constantes.

Suponha-se a adição de cloreto férrico (FeCl_3) como coagulante em fase líquida contendo uma concentração de fósforo total conhecida e pH também conhecido. O controle da fase sólida de ferro não é conhecido, logo, tem-se que a mesma pode ser controlada pelo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ou FePO_4 .

Para o estudo de quanto ferro precipita em cada forma, admitiram-se duas situações, a saber:

SITUAÇÃO 1: SOLUBILIDADE DO FERRO É CONTROLADA SOMENTE PELO HIDRÓXIDO

A fração solúvel do ferro é dada por:

$$Fe_s = [Fe^{+3}] + [Fe(OH)^{+2}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3^0] + [Fe(OH)_4^-]$$

Sabendo-se que:

$$K_1 = \frac{[Fe(OH)^{+2}]}{[Fe^{+3}][OH^-]} \quad K_2 = \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{+3}][OH^-]^2}$$

$$K_3 = \frac{[Fe(OH)_3]}{[Fe^{+3}][OH^-]^3} \quad \text{e} \quad K_4 = \frac{[Fe_2(OH)_4^-]}{[Fe^{+3}][OH^-]^4}$$

E substituindo as equações e constantes de equilíbrio, obtem-se:

$$Fe_s = [Fe^{+3}] \cdot [1 + K_1 \cdot [OH^-] + K_2 \cdot [OH^-]^2 + K_3 \cdot [OH^-]^3 + K_4 \cdot [OH^-]^4]$$

Sabe-se também que o produto de solubilidade do ferro, quando esta é controlada pelo hidróxido, é dado por:

$$K_{SP1} = [Fe^{+3}] \cdot [OH^-]^3 \Rightarrow [Fe^{+3}] = \frac{K_{SP1}}{[OH^-]^3}$$

Chega-se então à conclusão de que a concentração de ferro solúvel é:

$$Fe_s = \frac{K_{SP1}}{[OH^-]^3} \cdot \beta$$

$$\text{onde } \beta = [1 + K_1 \cdot [OH^-] + K_2 \cdot [OH^-]^2 + K_3 \cdot [OH^-]^3 + K_4 \cdot [OH^-]^4]$$

SITUAÇÃO 2: SOLUBILIDADE DO FERRO É CONTROLADA SOMENTE PELO FOSFATO

Sabe-se então que $Fe_s = [Fe^{+3}] \cdot \beta$. Porém, como $K_{SP2} = [Fe^{+3}] \cdot [PO_4^{3-}]$, tem-se:

$$Fe_s = \frac{K_{SP2}}{[PO_4^{3-}]} \cdot \beta$$

Além disso, sendo o ácido fosfórico um ácido triprótico, pode-se definir suas frações ionizáveis (em função do pH) como:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_t}, \quad \alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_t},$$

$$\alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_t}, \quad \alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_t}.$$

$$\text{Sendo, } C_t = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Temos a sua 4ª fração ionizável como:

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{-3}]}{P_{sol}} = \frac{K_5 \cdot K_6 \cdot K_7}{[H^+]^3 + K_5 \cdot [H^+]^2 + K_5 \cdot K_6 \cdot [H^+] + K_5 \cdot K_6 \cdot K_7}$$

Tem-se: $Fe_s = \frac{K_{SP2} \cdot \beta}{\alpha_3 \cdot P_{sol}}$

Mas $P_{total} = P_{sol} + P_{ppt} = cte.$, e da mesma forma $Fe_{total} = Fe_s + Fe_{ppt} = cte.$, o que, da estequiometria da precipitação de $FePO_4$, por $Fe_{ppt} = P_{ppt}$, resulta em:

$$Fe_{total} = Fe_s + (P_{total} - P_{sol})$$

Ou seja, uma equação final com uma única incógnita:

$$\alpha_3 \cdot P_{sol}^2 + (Fe_{total} - P_{total}) \cdot \alpha_3 \cdot P_{sol} - K_{SP2} \cdot \beta = 0$$

onde Fe_{total} , P_{total} e K_{SP2} são valores conhecidos e α_3 e β são valores que dependem do pH, sendo então P_{sol} a única incógnita. Uma vez obtido esse valor, pode-se calcular P_{ppt} e Fe_{ppt} .

Tendo estas informações em mãos, podem-se fazer algumas simulações que ajudarão a entender o processo de precipitação química utilizando sais de ferro como coagulante.

A. SIMULAÇÃO 1 – Concentração de Fe_{total} é menor do que a concentração de P_{total}

A Figura 9 apresenta a curva de solubilidade do ferro considerando que a concentração de ferro total adicionado como coagulante é menor que a concentração de fósforo total presente no efluente.

Figura 9: Curva de Solubilidade do Ferro para Fetotal menor do que Ptotal

Conclui-se que a precipitação é controlada ora pelo hidróxido e ora pelo fosfato de ferro, dependendo do pH, ou seja, para pH menor do que 7, o processo é controlado pelo fosfato, e para pH maior que 7, pelo hidróxido. Porém, em conjunto, observa-se que a quantidade total de ferro solúvel é menor em pH por volta de 6, e que, como a concentração total de ferro é menor do que a de fósforo, grande parte deste ainda permanece na forma solúvel, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10: Precipitação Global do Ferro para Fetotal menor Ptotal

B. SIMULAÇÃO 2 – Concentração de F_{total} é igual a concentração de P_{total}

A Figura 11 apresenta a curva de solubilidade do ferro considerando que a concentração de ferro total adicionado como coagulante é igual a concentração de fósforo total presente no efluente.

Figura 11: Curva de Solubilidade do Ferro para F_{total} igual a P_{total}

Neste caso, a solubilidade é controlada mais pelo hidróxido do que pelo fósforo, devido às menores concentrações, principalmente em pH igual a 8. Em conjunto, o processo de precipitação é mais eficiente em pH por volta de 6, assim como no caso anterior. Porém, de acordo com os resultados apresentados na Figura 12, dessa vez todo o fósforo presente acaba ligado com o ferro, de modo que as curvas de solubilidade se sobrepõem.

Figura 12: Precipitação Global do Ferro para Fetotal igual Ptotal

C. SIMULAÇÃO 3 – Concentração de Fetotal é maior do que a concentração de Ptotal

A Figura 13 apresenta a curva de solubilidade do ferro considerando que a concentração de ferro total adicionado como coagulante é maior que a concentração de fósforo total presente no efluente.

Figura 13: Curva de Solubilidade do Ferro para Fetotal maior do que Ptotal

Mais uma vez o processo de precipitação é controlado pelo hidróxido de ferro, e o processo global é mais eficiente quando o pH se encontra em torno de 6, havendo sobra de ferro solúvel, conforme indicado na Figura 14.

Figura 14: Precipitação Global do Ferro para Fetotal maior Ptotal

3.4.1 A IMPORTÂNCIA DO PH

A remoção de fósforo por precipitação química, principalmente com sais metálicos, tem se mostrado uma opção muito viável e amplamente utilizada, sendo de fácil aplicação e eficaz. (MARTIN e WILSON, 1994) e (GALARNEAU e GEHR, 1997).

A adição de sais metálicos, cloreto férrico e sulfato de alumínio, proporcionam reações que são regidas pela formação dos seguintes produtos insolúveis:

Alumínio:

Ferro:

Além dessas espécies, da mesma forma como foi exposto anteriormente, também ocorrerá a formação de precipitado de hidróxido metálico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, e no caso do alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$) (METCALF & EDDY, 2003).

A mínima solubilidade do fosfato férrico acontece em pH em torno de 5,5, enquanto para o fosfato de alumínio esse valor encontra-se próximo ao pH 6,5, apresentando ainda solubilidade menor que o precipitado formado a partir do ferro, conforme pode ser observado na Figura 15.

Figura 15: Diagrama de Solubilidade do FePO_4 e AlPO_4

O pH é uma variável de controle muito importante no processo de precipitação química, de modo que deve ser bastante controlada, de modo que seja alcançada uma boa eficiência do processo. Por isso, vale a pena entender como ele se comporta em situações naturais, e o efeito que a adição dos coagulantes de sais de ferro (e de alumínio) pode causar neste comportamento, principalmente influenciado pela alcalinidade do sistema.

Supõem-se as seguintes situações:

SITUAÇÃO 1:

Dada uma amostra de água, adiciona-se um ácido forte (HCl), e com isso, deseja-se saber qual o pH da solução resultante.

Passo a passo:

A) Identificar as espécies químicas presentes - o número de espécies independentes indicará quantas equações serão geradas.

H_2O , H^+ , OH^- , HCl e Cl^- .

Como a concentração de H_2O é considerada infinita, têm-se então 4 espécies independentes, necessitando então de 4 equações para resolver o problema.

B) Equilíbrio químico de cada reação ácido-base envolvida

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+][Cl^-]}{[HCl]}$$

C) Balanços de massa pertinentes para cada elemento conservativo.

$$C_{T,HCl} = [HCl] + [Cl^-]$$

D) Eletroneutralidade da água, onde:

$$\sum Cations = \sum Anions$$

$$\text{Portanto, } [H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Utilizando o conceito de fração ionizável para o HCl, pode-se reescrever a equação acima da seguinte forma:

$$\alpha_1 = \frac{[Cl^-]}{C_{T,HCl}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \alpha_1 \cdot C_{T,HCl}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1}{(K_1 + [H^+])} \cdot C_{T,HCl}$$

A ultima equação tem como incógnita apenas a concentração do íon H^+ , ou seja, o pH, de forma que o problema está então resolvido, e com essa equação, pode-se traçar a curva de titulação, isto é, o pH da amostra em função da concentração do titulante que está sendo adicionado.

SITUAÇÃO 2:

Considera-se agora um sistema natural onde está presente o gás carbônico.

A) Formas do gás carbônico

B) Equilíbrio químico

C) Eletroneutralidade da água em um sistema natural, considerando os cátions e ânions de maior relevância:

$$\sum Cations = \sum Anions$$

$$[Na^+] + 2.[Ca^{+2}] + 2.[Mg^{+2}] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] + 2.[SO_4^{-2}] + [OH^-] + [Cl^-]$$

Reorganizando a equação e agrupando alguns termos, de forma que se possa aplicá-la para o caso da adição (titulação) de coagulantes de sal de ferro, por exemplo, cloreto férrico, tem-se:

$$\sum Cations + 3 \cdot [Fe^{+3}] - \sum Anions - [Cl^-] = [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] + [OH^-] - [H^+]$$

Considerando as frações ionizáveis para o ácido carbônico, tem-se:

$$\sum Cations + 3 \cdot [Fe^{+3}] - \sum Anions - [Cl^-] = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + [OH^-] - [H^+]$$

Da estequiometria da dissolução do cloreto férrico, as parcelas referentes aos íons ferro (III) e cloreto deveriam se anular, mantendo o equilíbrio da equação. Porém, o íon ferro logo se junta com o hidróxido, resultando em um produto insolúvel, retirando este da identidade acima, desbalanceando-a. Para tal, a fim de rebalancear a igualdade, a concentração que se altera é a de H^+ , que aumenta na mesma medida que aumenta a de Cl^- .

Pode-se concluir que ao se adicionar um coagulante de sal de ferro a um efluente, ocorrerá uma diminuição de pH, diminuição esta que dependerá da alcalinidade do mesmo, ou seja, da concentração de cátions e ânions associados a ácidos e bases fortes presentes. Caso a alcalinidade seja alta, a alteração no pH será muito pequena. Caso seja baixa, o pH se alterará drasticamente com qualquer pequena variação da concentração de coagulante. Dessa forma, é de suma importância monitorar e controlar o pH durante o processo de precipitação química utilizando coagulante a base de sais metálicos, como ferro e alumínio.

3.5 ESTRATÉGIAS PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Os coagulantes podem ser utilizados em diferentes etapas dos sistemas de tratamento de esgotos. A utilização da precipitação química no tratamento de esgotos é uma técnica estabelecida, e pode ser empregada para a remoção de metais e outros compostos inorgânicos, SST e óleos e graxas. (EPA, 2000)

A precipitação do fósforo em esgotos sanitários pode ocorrer em diversas etapas do sistema de tratamento, sendo função do ponto de aplicação do coagulante e do objetivo a que propõe tal aplicação.

De acordo com SEDLAK, (1991), os pontos de aplicação do coagulante podem ser classificados como:

1. Pré-precipitação: a adição de produtos químicos é feita na entrada do efluente na estação e os precipitados formados são removidos junto com o lodo primário. Tal alternativa é utilizada quando o objetivo final é aumentar a remoção de sólidos em suspensão totais e matéria orgânica, além da remoção de fósforo e condicionamento do lodo. A vantagem da adição química no tratamento primário é a oportunidade de se ter uma boa mistura e floculação e cargas orgânicas reduzidas para as etapas seguintes do tratamento. Essa alternativa é particularmente adequada quando a vazão é intermitente ou com grande variação, quando há presença de resíduos industriais que possam interferir na etapa de tratamento biológico ou quando a estação está trabalhando com vazão ou carga superior a que foi projetada (EPA, 1979) A concentração de fósforo total obtida no efluente tratado será de aproximadamente 1 mgP/L. A remoção de fósforo esperada é de 70 a 95%, dependendo da dose de coagulante aplicada. Devido às reações competitivas e a variação na demanda de coagulante, a quantidade de produto químico no tratamento primário geralmente é maior do que no secundário ou terciário (EPA, 1987);
2. Precipitação simultânea ou co-precipitação: a remoção dos precipitados formados é feita junto com o lodo biológico. Os pontos de aplicação podem ser (i)

no efluente do tratamento primário, (ii) no tanque de aeração ou (iii) no efluente do tratamento biológico, antes da decantação secundária. Alguns inconvenientes podem ocorrer, com relação aos níveis de turbulência e do gradiente de velocidade, sendo estes níveis provavelmente menores que os valores ideais para ocorrência da coagulação e floculação (EPA, 1987). A concentração de fósforo total obtida no efluente tratado será de aproximadamente 1 mgP/L;

3. Pós-precipitação: a adição de produtos químicos é feita depois dos tratamentos primário e secundário. O precipitado formado é removido por um sistema adicional de separação de sólidos, podendo ser um decantador ou filtro. A concentração de fósforo total obtida no efluente tratado será inferior a 0,5 mgP/L.

As Figuras 16, 17 e 18 (METCALF & EDDY, 2003) ilustram os pontos possíveis de aplicação de coagulantes para a remoção de fósforo.

Figura 16: Pré-precipitação - Pontos possíveis de aplicação de coagulantes para a remoção de fósforo (METCALF & EDDY, 2003).

Figura 17: Precipitação Simultânea - Pontos possíveis de aplicação de coagulantes para a remoção de fósforo (METCALF & EDDY, 2003).

Figura 18: Pós-Precipitação - Pontos possíveis de aplicação de coagulantes para a remoção de fósforo (METCALF & EDDY, 2003).

A adição química em múltiplos pontos tem se mostrado como um método eficiente na remoção de fósforo. A vantagem está na redução global da exigência do produto químico para se alcançar o nível pré-determinado de fósforo. Deve ser verificada a utilização de um coagulante auxiliar (polímero), antes do decantador secundário, para promover a remoção de flocos dispersos (EPA, 1987).

Os sais metálicos são mais eficientes na remoção de ortofosfato, moléculas com apenas um átomo de fósforo, que de polifosfato e fosfato orgânico. Por esse motivo, em geral é mais adequado que a adição dos sais metálicos ocorra após o tratamento biológico (quando parte do fósforo orgânico já foi convertido a ortofosfato).

Quando a aplicação ocorre na etapa de tratamento primário, ocorre a formação de espécies insolúveis, tanto de hidróxidos quanto com o fosfato, pela reação com o ortofosfato. O fósforo orgânico e o polifosfato são removidos por outros mecanismos, como adsorção nos flocos formados pela precipitação dos hidróxidos metálicos. (METCALF & EDDY, 2003) e (GALARNEAU e GEHR, 1997).

Nesse caso, além da remoção de fósforo, há um aumento na remoção de sólidos em suspensão e DBO (demanda bioquímica de oxigênio). A formação dos precipitados de hidróxido metálico também melhora a eficiência dos decantadores secundários, quando os sais metálicos são aplicados no tratamento secundário. Para que se obtenham resultados satisfatórios, em geral, a dosagem de sais de alumínio ou de ferro necessária é alta, e, portanto, a produção de lodo é alta. (METCALF & EDDY, 2003) e (SINELLI, 2002).

3.6 PRODUÇÃO DE LODO

A formação de um precipitado químico, decorrente da adição de sais metálicos para a remoção de fósforo de um efluente, implica em um aumento em massa e volume do lodo produzido.

Conforme exposto acima, a exigência de valores baixos de fósforo residual (inferiores a 1 mg/L) desloca o equilíbrio de forma a intensificar a produção do hidróxido metálico. A produção adicional do hidróxido metálico tem como consequência o aumento na produção de lodo no sistema.

Segundo SEDLAK (1991), o ponto de aplicação dos químicos afeta a produção de lodo. A adição do sal metálico no decantador primário resulta num aumento de 50 a

100% do lodo primário, representando um aumento de 60 a 70% do lodo produzido na planta. A adição no decantador secundário resulta num aumento de 35 a 45% do lodo ativado, representando um aumento de 10 a 25% do lodo produzido na planta. Entretanto, múltiplos pontos de adição do sal metálico proporcionam uma otimização da dosagem de químicos e reduz a produção de lodo.

Tanto o processo biológico como o processo físico-químico de remoção de fósforo baseiam-se na incorporação do fósforo ao lodo produzido. Dessa forma, um tratamento satisfatório de remoção de fósforo do efluente implica também em um bom tratamento do lodo gerado no processo, de forma que não haja liberação do fósforo incorporado no mesmo. Os principais causas de liberação do fósforo do lodo são pequenas mudanças no pH e no potencial redox (condições anóxicas ou anaeróbias antes das condições aeróbias).

De forma geral, tais mudanças não apresentam um problema para os precipitados formados pela adição de sais metálicos. Embora o ferro (III) seja reduzido a ferro (II) em condições anaeróbias, o fosfato não é liberado devido a escassez de fosfato férrico solúvel, há a presença de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (s) (vivianita). De fato, a adição de ferro (III) no efluente a ser tratado para precipitação do fosfato pode resultar num decréscimo do fosfato solúvel no sobrenadante do digestor. A diferença de valores de pH entre o efluente e ponto de operação do digestor anaeróbio não é significativa o suficiente para causar liberação do fósforo precipitado pela adição do sal metálico durante a digestão.

A estruvita, MgNH_4PO_4 (s), também pode ser encontrada sob determinadas condições no tratamento do lodo. A formação desse sólido é prejudicial uma vez que o mesmo tende a incrustar em tubulações, trocadores de calor, filtros prensa, centrífugas e outros. A formação desse sólido não é comum quando o digestor anaeróbio recebe lodos de plantas onde sais metálicos são utilizados, pois os cátions competem pelo fosfato e previnem a formação da estruvita, trabalhando de forma preventiva.

3.6.1 IMPACTOS NO MANUSEIO DO LODO

O tratamento biológico aeróbio – lodos ativados convencional é constituído de decantadores primários, tanques de aeração e decantação secundária. O tratamento de lodo, nesses casos, é feito com digestores anaeróbios, adensadores e desidratação. A seguir serão discutidos os principais impactos no manuseio do lodo, em cada unidade operacional, em função da adição do coagulante metálico. (SEDLAK,1991)

3.6.1.1 CLARIFICADORES

Os clarificadores primários são dimensionados pela taxa hidráulica, a adição de sais metálicos implica em aplicação de taxas hidráulicas máximas de $2 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ para garantia de boa remoção de sólidos. A adição de polímeros ajuda na floculação desses sólidos, aumentando a taxa aplicada.

Os clarificadores secundários são dimensionados pela taxa hidráulica e pela carga de sólidos aplicada. A aplicação de sais metálicos aumenta a carga de sólidos aplicada e pode reduzir a sedimentabilidade desse lodo. A adição de polímeros pode aumentar a captura dos sólidos que não foram incorporados ao floco biológico. A dosagem do metal aumenta a fração de sólidos não voláteis no lodo ativado, resultando num aumento na concentração de sólidos no lodo para a mesma quantidade de microrganismos no tanque de aeração. Dessa forma, a capacidade da planta de tratamento pode ser afetada, obrigando um aumento da capacidade do clarificador primário, aumento no retorno e descarte do lodo de excesso.

3.6.1.2 ADENSAMENTO E DESIDRATAÇÃO

Existe uma ampla variedade de opções de adensamento e desidratação de lodo, porém é sabido que lodos provenientes de tratamentos biológicos são de difícil adensamento e desidratação.

Os maiores custos de implantação, operação e manutenção de uma estação de tratamento estão concentrados no processamento do lodo e em sua disposição final.

O processo químico de remoção de fósforo, além de aumentar a quantidade de lodo produzida pelo sistema, pode dificultar o adensamento e desidratação do mesmo. Os motivos para tais consequências ainda não estão bem definidos, mas é sabido que sais de alumínio geram lodos com maior dificuldade de processamento quando comparados aos sais de ferro.

3.6.1.3 DIGESTÃO

A digestão anaeróbia do lodo pode ser afetada pela adição de coagulantes metálicos para remoção de fósforo. Estes efeitos são, geralmente, a redução da eliminação dos sólidos voláteis e a queda na produção de gás, fato esse decorrente diretamente da dosagem de sal metálico aplicada.

A adição de sais metálicos implica também no aumento da carga de sólidos no digestor. A concentração de lodo pode ser reduzida, aumentando o volume de lodo e diminuindo, portanto, o tempo de residência hidráulico do digestor.

3.6.2 DISPOSIÇÃO FINAL

A presença de sais de ferro ou alumínio no lodo proveniente de estações de tratamento não afeta as práticas usuais de disposição final dos mesmos, podendo mesmo ser aplicado na agricultura, respeitando-se as necessidades estabelecidas para a mesma.

A adição de sais metálicos pode aumentar a remoção de metais pesados do efluente, aumentando sua concentração no lodo gerado. Este efeito pode ser minimizado com a correta remoção dos metais pesados do efluente a ser tratado. De qualquer forma, o monitoramento do lodo deve ser feito e os ajustes necessários para a aplicação direta no solo devem ser obedecidos.

O lodo removido por precipitação química do fósforo apresenta como alternativa satisfatória de tratamento a incineração.

Porém, considerando-se o Estado de São Paulo, de todas as formas possíveis de disposição final do lodo gerado, o envio para aterro sanitário ainda é a prática mais comum e mais barata.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O desenvolvimento do trabalho foi baseado em dois tipos de efluente tratados, um aeróbio (ETE Barueri) e outro anaeróbio (ETE Ribeirão Pires). Para tanto foram escolhidas duas estações de tratamento da região metropolitana de São Paulo, operadas pela SABESP, a ETE Ribeirão Pires e a ETE Barueri. Vale ressaltar que ambas as estações apresentam características peculiares e não podem ser enquadradas simplesmente como tratamentos aeróbios e anaeróbios, devendo-se todos os seus aspectos serem levados em consideração para uma análise mais profunda.

A ferramenta principal do trabalho foi a execução de ensaios de “jar-test” para os diferentes tipos de esgotos sanitários. Os ensaios foram conduzidos de forma a ser estudada a composição dos efluentes a serem empregados na investigação experimental com respeito à especiação de fósforo, efeitos da dosagem de coagulante em sua remoção, mais especificamente, na dosagem de coagulante e pH de coagulação. Os ensaios possibilitaram a obtenção dos diagramas de remoção de fósforo para diferentes combinações de dosagens de coagulante e pH de coagulação, bem como permitiram a avaliação da produção de lodo para condições de remoção de fósforo ótimas.

O efluente tratado da ETE Barueri empregado na investigação foi coletado após os decantadores secundários. Por sua vez, o efluente tratado proveniente da ETE Ribeirão Pires foi coletado diretamente nas calhas de coleta dos reatores UASB. O programa de amostragem envolveu um total de três coletas para cada efluente, tendo sido os mesmos dispostos em bombonas com capacidade de 20 litros cada, sendo coletado um volume mínimo igual a 40 litros por amostragem para fins de execução dos ensaios experimentais e de caracterização físico-química. Imediatamente após a sua coleta, estes eram conduzidos ao Laboratório de

Saneamento “Prof. Lucas Nogueira Garcez” para a sua posterior caracterização físico-química.

4.2 ETE BARUERI

A ETE Barueri é a maior estação de tratamento da Região Metropolitana de São Paulo, com capacidade para tratar 9,5 mil litros de esgotos por segundo, beneficiando 4,5 milhões de pessoas. Situada no município de Barueri, serve a maior parte da cidade de São Paulo e aos municípios de Jandira, Itapevi, Barueri, Carapicuíba, Osasco, Taboão da Serra e partes de Cotia e Embu. Endereço: Av. Primeiro de Maio, s/nº - Vila Nova Aldeinha – Barueri.

A ETE Barueri teve sua operação iniciada em 11 de Maio de 1988 e foi projetada para uma população equivalente de projeto de 4,4 milhões de habitantes. A vazão média de projeto é de 9,5 mil L/s. Atualmente a estação opera com uma vazão de 7 mil L/s.

O processo de tratamento é de lodo ativado convencional e em nível secundário, com grau de eficiência de 90% de remoção de carga orgânica medida em $DBO_{5,20}$. Os esgotos são transportados para a estação através de um sistema de esgotamento constituído por interceptores, sifões, travessias, emissários, totalizando 73 km de extensão com diâmetros entre 0,60 m e 4,50 m.

Os limites impostos para descarte do efluente tratado, segundo o artigo 18 do Decreto 8468, são:

$DBO_{5,20}$: 60 mg/L média mensal, ou 80% de remoção

SS: 1,0 ml/L, média mensal

pH: 5,0 a 9,0

Em 1985, na Revisão e Atualização do Plano Diretor de Esgotos da RMSP - COPLADES, a vazão máxima planejada foi reduzida para 28,5 m³/s e cada módulo teve sua capacidade máxima recalculada. O módulo existente foi então adequado e

hoje apresenta capacidade nominal de 9,5 m³/s (vazão média). A estação deverá ser implementada visando atingir a capacidade final de 28,5 m³/s.

O efluente final da estação é lançado no Rio Tietê.

A Figura 19 apresenta o fluxograma de processo da ETE Barueri.

Figura 19: Fluxograma de Processo ETE Barueri

Unidades da Fase Líquida

O esgoto bruto afluente à ETE chega em um poço enterrado que serve como poço de sucção da Estação Elevatória de Esgoto Bruto. O esgoto chega à ETE através do Interceptor Tietê Oeste Margem Sul (It1-6), instalado a cerca de 30 metros de profundidade, que encaminha o fluxo ao poço distribuidor onde por bombeamento, é recalcado até o canal afluente às grades mecanizadas.

Devido as baixas velocidades do esgoto no poço, foi prevista a construção de um pórtico móvel que através de guindaste provido de caçamba tipo “Clam Shell”, promove periodicamente, a remoção do material sedimentado e da espuma. O poço é também equipado com sistema de insuflamento de ar, para a eliminação dos gases liberados pelo esgoto.

Características básicas do poço de sucção:

Capacidade em termos de vazão = 31,5 m³/s;

Profundidade = 37 m;

Formato circular;

Diâmetro = 19,0 m;

Volume de armazenamento = 10.491 m³

A Figura 20 apresenta o poço distribuidor (chegada do esgoto bruto à ETE).

Figura 20 Poço distribuidor

O gradeamento grosseiro é a primeira unidade da etapa de tratamento preliminar, sendo responsável pela remoção dos sólidos grosseiros existentes no esgoto bruto afluente à ETE. As grades ficam posicionadas junto ao poço de sucção, na região das tomadas de esgoto bruto que alimentam os conjuntos motobomba da estação elevatória. A quantidade de material grosseiro retido varia entre 2 a 5 litros por habitante por ano.

Características básicas da unidade de gradeamento grosseiro:

Tipo de grade: grades formadas por barras retas;

Tipo de limpeza: manual;
Número de unidades: 4 (3 + 1 de reserva);
Capacidade teórica de cada grade: 7,0 m³/s
Espaçamento entre barras: 10 cm;
Largura do canal: 1,5 m;
Altura do canal: 5,3 m;

A estação elevatória de esgoto bruto capta os esgotos do poço de sucção que recebe os esgotos afluentes ao sistema de tratamento e recalca para o canal de entrada da ETE a montante das unidades de gradeamento médio. Essa elevatória é formada por dois poços secos que abrigam bombas centrífugas de eixo vertical, sendo que interligação entre o poço de sucção e os poços secos é feita através da própria tubulação de sucção das bombas.

Características básicas dos conjuntos de recalque e parâmetros operacionais:

Tipo das Bombas: centrífugas de eixo vertical;
Número de bombas: 4 unidades (2 em cada poço seco), sendo 3 com velocidade variável e 1 com velocidade fixa;
Capacidade de recalque (velocidade variável): 3,0 a 6,9 m³/s;
Capacidade de recalque (velocidade constante): 7,25 m³/s;
Altura manométrica: 31 mca;
Potência (velocidade variável): 3100 HP
Potência (velocidade constante): 3050 HP
Rotação (regime variável): 321 a 428 rpm
Rotação (regime constante): 592 rpm

O gradeamento médio está instalado a montante das caixas de areia e destina-se à remoção de material sólido grosseiro de menores dimensões. As grades são instaladas em canais que recebem aeração a montante e jusante das mesmas de forma a evitar que haja sedimentação de material sólido devido às baixas velocidades de escoamento. O material removido das grades é descarregado em uma correia transportadora que envia os mesmos a uma caçamba aonde é armazenado provisoriamente. Posteriormente esse material é disposto no aterro

local. O material sólido retido nessa unidade é equivalente a uma taxa específica de cerca de 5 a 15 litros por habitante por ano.

Características básicas da unidade de gradeamento médio:

Tipo de grade: grades formadas por barras e inclinadas;

Tipo de limpeza: mecanizada e automática, através de dispositivo do tipo “front-clean - front-return”;

Número de unidades: 2 (1 + 1 de reserva);

Capacidade teórica de cada grade: 7,0 m³/s

Espaçamento entre barras: 2.5 cm;

Largura do canal: 3.2 m;

Altura do canal: 4.9 m;

A Figura 21 apresenta as unidades de gradeamento médio da ETE Barueri.

Figura 21 - Grades médias

As unidades de desarenação estão instaladas a jusante do gradeamento médio, sendo a última unidade da etapa de tratamento preliminar. A unidade de

desarenação tem a função da remoção de material sólido grosseiro de mais fácil sedimentabilidade, denominado de forma genérica como “areia”. É formada por canais aerados instalados em paralelo, que funcionam alternadamente para viabilizar as operações de limpeza. O canal de alimentação de cada canal de desarenação, também é aerado de forma a evitar a sedimentação de sólidos devido às baixas velocidades de escoamento.

Estas unidades são do tipo aerada de fluxo orbital que se caracteriza pela remoção do material com baixo teor de matéria orgânica, eliminando assim, a necessidade de dispositivos de lavagem. A taxa de ar, nessas unidades, é controlada automaticamente por instrumentação apropriada.

Características básicas da unidade de desarenação e parâmetros operacionais:

Tipo de desarenador: caixa de areia aerada (canal de desarenação);

Tipo de limpeza: mecanizada através de “Clam-Shell”;

Número de unidades: 4 canais em paralelo;

Comprimento de cada canal: 30,0 m;

Largura de cada canal: 9,0 m;

Profundidade útil: 4,5 m;

Volume útil de cada canal: 1.215 m³;

Taxa de fornecimento de ar: 1,2 m³/min por metro linear de canal;

A Figura 22 apresenta a unidade de desarenação em manutenção.

Figura 22 – Caixa de areia (em manutenção)

Devido às características sépticas apresentadas pelo esgoto em função do longo tempo de trajeto até a estação foi previsto a construção de tanques de pré-aeração. Os tanques de pré-aeração ficam localizados imediatamente a jusante dos canais de desarenação, sendo que tem a função de pré-aerar os esgotos afluentes aos decantadores primários de forma a evitar que os mesmos fiquem em condições anaeróbias. Após a pré-aeração os esgotos são descarregados, através de um vertedouro, em uma caixa que alimenta um conduto forçado de seção quadrada, responsável pela condução, por gravidade, dos esgotos até os decantadores primários. Nesse conduto é instalado um medidor venturi que tem a função de medir a vazão de esgoto afluente aos decantadores primários.

Características básicas dos tanques de pré-aeração e parâmetros operacionais:

Número de Tanques: 4 unidades em paralelo;

Capacidade em termos de vazão de esgoto: $4,5 \text{ m}^3/\text{s}$;

Comprimento de cada tanque: 50 m;

Largura de cada tanque: 9,0 m;

Profundidade útil = 4,5 m;

Volume de cada tanque: 2025 m^3 ;

Fornecimento de ar: 6,4 m³/min.

A Figura 23 apresenta os tanques de pré-aeração.

Figura 23 – Tanques de pré-aeração

A unidade de Decantação Primária tem a função de reter parte dos sólidos mais finos que se encontram em suspensão, bem como o material que tende a flotar. O lodo que sedimenta, bem como a espuma que se forma na superfície, são empurrados para a cabeceira dos tanques, através de raspadores mecanizados. O lodo sedimentado em cada decantador é armazenado em três poços de lodo e o descarte de lodo dos mesmos é feito de forma automatizada e temporizada, através de válvulas motorizadas instaladas em cada poço. O lodo descartado é então recalcado para um sistema de gradeamento fino para a retenção de sólidos e, posteriormente, é conduzido por gravidade para os adensadores que formam a unidade de adensamento de lodo primário. A espuma encaminhada para a cabeceira dos decantadores, verte através de uma calha e é encaminhada por gravidade para um poço de armazenamento, onde é recalcada para um outro sistema de gradeamento fino e posteriormente para os digestores.

Características básicas da unidade de decantação primária e parâmetros operacionais:

Tipo: decantadores convencionais de fluxo longitudinal;

Tipo de limpeza: mecanizada através de raspadores de lodo e espuma, com deslocamento longitudinal;

Número de unidades: 8 decantadores;

Capacidade Teórica do conjunto: vazão média: $9,5 \text{ m}^3/\text{s}$

vazão máxima horária: $14,25 \text{ m}^3/\text{s}$;

Comprimento de cada unidade: $95,0 \text{ m}$;

Largura de cada unidade: $18,0 \text{ m}$;

Profundidade útil: $3,5 \text{ m}$;

Volume útil de cada unidade: 5985 m^3 ;

Área útil de cada unidade: 1710 m^2 ;

Parâmetros de Projeto:

Tempo de detenção hidráulica: cerca de 90 min ;

Taxa de aplicação superficial: $54 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times \text{dia}$.

A Figura 24 apresenta os Decantadores Primários.

Figura 24 - Decantador primário (no detalhe, o raspador mecânico)

Os efluentes dos decantadores primários são conduzidos por gravidade para os tanques de aeração. O tratamento biológico secundário através de sistema de Lodos Ativados é feito em 8 tanques de aeração, sendo 4 de mistura completa e 4 modificados para operação alternativa segundo mistura completa ou regime de fluxo tipo “pistão”. O sistema de fornecimento de oxigênio para a atividade biológica e homogeneização da massa líquida é do tipo ar difuso aplicados aos tanques através de difusores de bolhas finas do tipo cerâmico. O suprimento de ar para esse sistema é feito através de 4 compressores do tipo centrífugos de múltiplo estágio de 60.000 SCFM (102.000 N m³/h), sendo que a capacidade instalada atende a demanda de 2 módulos de tratamento. Nesta fase apenas um compressor atende a demanda do sistema de aeração.

O descarte de lodo de excesso normalmente é feito da derivação da linha de retorno de lodo, porém existe a possibilidade do descarte ser feito diretamente do “mixed liquor” (descarte hidráulico), neste caso o lodo é recirculado por gravidade para o início do tratamento.

Características básicas dos tanques de aeração e parâmetros operacionais:

n° de unidades por módulo: 8 tanques;

n° de unidades em operação: 5 tanques;

Comprimento: 130,0 m;

Largura: 25,5 m;

altura média da lâmina d’água: 6,0 m;

área unitária: 3.315 m²;

volume unitário: 19.890 m³;

n° de difusores cerâmicos por tanque: 8.500 un;

tempo projeto de detenção hidráulica: 6,5 horas.

Capacidade teórica do conjunto: vazão média diária 10,40 m³/s;

vazão máxima horária 11,90 m³/s;

A Figura 25 apresenta os Tanques de Aeração.

Figura 25 - Tanque de aeração (no detalhe, tanque vazio)

Os efluentes dos tanques de aeração são conduzidos, por gravidade, aos decantadores secundários. São previstas 16 unidades para o atendimento de um módulo. Os decantadores são circulares, dotados de equipamentos de remoção de lodo e espuma do tipo braço raspador rotativo que cobrem diametralmente os tanques. O lodo é drenado por carga hidráulica através de tubos de sucção instalados nas treliças dos braços raspadores, sendo encaminhado para a estação elevatória de lodo, que tem a função de recircular parte do lodo aos tanques de aeração e parte (excesso a ser descartado do sistema) para o sistema de tratamento de lodo denominado “Fase sólida”. O sobrenadante verte para as canaletas periféricas e, na sequência, é encaminhado por gravidade para o rio Tietê, constituindo-se, portanto, no efluente final da estação de tratamento.

Características básicas dos decantadores secundários e parâmetros operacionais:

número de tanques por módulo: 16 unidades;

número de decantadores em operação: 11 un;

diâmetro interno: 46 m;

profundidade média: 4 m;

área unitária: 1.662 m²;

volume unitário: 6.648 m³;

Parâmetros de Projeto:

tempo médio de retenção hidráulica: 5,0 horas (parâmetros do projeto);

taxa média de escoamento superficial: 19,8 m³/m² x dia (parâmetros do projeto);

Capacidade teórica do conjunto: vazão média diária: 7,70 m³/s;

vazão máxima horária: 12,31 m³/s.

A Figura 26 apresenta os Decantadores Secundários.

Figura 26 – Decantador secundário

Unidades da Fase Sólida

O lodo primário passa por uma grade fina mecanizada, localizada a montante dos adensadores, cujo espaçamento entre as barras é de 1cm. O material flutuante e espuma passam por 2 grades finas de acionamento manual, cujo espaçamento entre as barras é de 1,9 cm. Na sequência, o lodo primário é enviado aos adensadores por gravidade. O lodo adensado por gravidade é então recalcado para os digestores por intermédio de uma elevatória existente para atender os quatro adensadores. Esta elevatória compreende 6 bombas de cavidade progressiva e velocidade

variável. O líquido sobrenadante dos adensadores é retornado por gravidade para o poço de chegada do esgoto bruto no início do processo de tratamento.

Características básicas dos Adensadores de Lodo Primário e parâmetros operacionais:

Número de adensadores: 4 unidades de formato circular;

Diâmetro: 29,0 m;

altura útil: 3,54 m;

área: 660,5 m²;

volume: 2.832 m³;

Parâmetros de Projeto:

taxa média de escoamento superficial: 9,9 m³/m² x dia;

taxa média de aplicação de sólidos: 17,7 kgSST/m² x dia;

concentração média de sólidos no lodo antes do adensamento: 1,5 kgSST/m³ ;

concentração média de sólidos no lodo adensado: (Parâmetro de projeto)

ST: 38,5 kg/m³;

SV: 21,9 kg/m³;

SST: 34,6 kg/m³;

captura média de sólidos: 59%.

Capacidade teórica do conjunto: para vazão média diária: 17,6 m³/s

A Figura 27 apresenta os Adensadores por Gravidade.

Figura 27 – Adensador por gravidade

Os flotadores promovem o adensamento dos sólidos provenientes do tratamento biológico, reduzindo de forma significativa o volume a tratar nas unidades subsequentes de tratamento. A água pressurizada saturada de ar é injetada no fundo do flotador junto com o lodo para auxiliar a flotação do lodo biológico. O lodo mistura-se com bolhas de ar num cilindro situado na parte inferior da estrutura central do removedor de superfície.

Com a despressurização, o lodo flutua sendo removido por raspadores superficiais com acionamento central e enviado para as calhas coletoras. O material adensado por flotação é então encaminhado por gravidade para 3 poços de lodo, sendo um poço para cada flotador. Na sequência o lodo é recalcado através de bombas de cavidade progressiva aos digestores primários. O líquido removido pelo processo de adensamento retorna por gravidade para o poço de chegada de esgoto bruto.

Características básicas do sistema de flotação e parâmetros operacionais:

número de flotadores: 6 unidades;

diâmetro: 14,60 m;

altura útil: 2,82 m;

área unitária: 167,40 m²;

volume unitário: 535 m³;

inclinação do fundo: 10 %;

principais equipamentos periféricos:

6 bombas de cavidade progressiva para recalque do lodo flotado ;

10 bombas de recirculação de água;

6 câmaras de saturação (preparação da emulsão ar/água);

2 compressores de ar.

Parâmetros de projeto:

taxa média de escoamento superficial: 48 m³/m² x dia;

taxa média de aplicação de sólidos: 32 kgSST/m² x dia;

captura média de sólidos: 92%

concentração de sólidos no lodo flotado:

ST: 28,8 kg/m³;

SV: 21,8 kg/m³;

SST: 5,6 kg/m³;

A Figura 28 apresenta os Adensadores por Flotação.

Figura 28 –Adensador por flotação.

Os lodos adensados primários e secundários são recalcados para os digestores anaeróbios primários. Existem 8 digestores, as unidades de digestão foram projetadas de modo a proporcionar grande flexibilidade operacional. Atualmente 4 digestores tem sistema de mistura, podendo trabalhar como primários e 3 unidades que funcionam com digestores secundários (Tanques de acúmulo de lodo – TAC's), o sobrenadante dos digestores secundários retorna para o início do processo. No processo de digestão do lodo, realizado pelas bactérias metanogênicas, ocorre a liberação de gás com predominância do metano que é utilizado para a homogeneização do lodo, no tempo em que ele permanece digerindo. O excesso deste gás é enviado ao gasômetro. O lodo digerido, praticamente estabilizado biologicamente, é enviado por gravidade para um tanque de armazenagem com fundo cônico, e daí bombeado ao condicionamento químico.

Características básicas do sistema de digestão do lodo e parâmetros operacionais:

número de digestores: 2 conjuntos de 4 unidades;

diâmetro: 33,0 m;

profundidade junto à parede: 10,0 m;

área unitária: 855,3 m²;

volume unitário: 10.492 m³;

Parâmetros de Projetos

concentração média de sólidos no lodo adensado:

ST: 33,9 kg/m³;

SV: 20,9 kg/m³;

SST: 20,2 kg/m³;

concentração de média de sólidos no lodo digerido:

ST: 25,0 kg/m³;

SV: 13,9 kg/m³;

SST: 21,2 kg/m³;

remoção média de SV no processo de digestão: 33,6 %;

produção média de gás pela digestão anaeróbia: 16833 m³/dia;

principais sistemas e equipamentos periféricos:

elevatória de recalque de lodo digerido para o sistema de condicionamento químico;

sistema de aquecimento e homogeneização dos digestores;

sistema de transferência de lodo entre os tanques;
sistema de retirada de sobrenadante;
sistema de coleta e agitação do gás formado na digestão anaeróbia

A Figura 29 apresenta os Digestores de Lodo.

Figura 29 – Unidade de digestão

O lodo digerido armazenado no tanque de fundo cônico é recalcado por bomba parafuso ao tanque de condicionamento, onde atualmente é feito a adição de polímero, ocorrendo a floculação das partículas, a fim de melhorar as condições de desidratação. Na sequência, o lodo floculado quimicamente é encaminhado por gravidade ao tanque de lodo condicionado, e daí, por recalque, para a unidade de desidratação de lodo.

O lodo condicionado é conduzido por recalque para os filtros-prensa de placas através de 6 conjuntos de recalque de alta pressão. No interior dos filtros-prensa o lodo sofre um processo de compressão entre placas compostas por telas porosas, de forma que o líquido percole pelas telas e os sólidos fiquem retidos formando tortas de lodo desaguado. Ao final de cada ciclo de desaguamento as tortas de lodo

são encaminhadas para o pátio de armazenamento de lodo através de correias transportadoras. Na sequência, através de caminhões de 13 toneladas o lodo é transportado para o seu local de disposição final, o aterro Bandeirantes da Prefeitura Municipal de São Paulo.

4.3 ETE RIBEIRÃO PIRES

A ETE Ribeirão Pires, inaugurada em agosto de 1994, possui uma vazão média de 70 L/s, atendendo por volta de 40 mil habitantes, e sua concepção é do tipo tratamento anaeróbio via reator UASB – digestão anaeróbia de fluxo ascendente com manto de lodo -, tendo sido construída com a finalidade de permitir a condução de estudos que permitissem uma melhor compreensão dos processos anaeróbios de tratamento de esgotos sanitários, suas principais limitações e potencialidades.

No entanto, a ETE Ribeirão Pires está localizada em uma região de mananciais e seu efluente final é atualmente encaminhado para o Reservatório do Rio Grande, sendo este o principal manancial empregado para abastecimento público da região do Grande ABCD. Como a ETE foi concebida sendo composta unicamente por um sistema de tratamento anaeróbio sem pós-tratamento, praticamente toda a carga de fósforo afluente a ETE é posteriormente encaminhada para o corpo receptor.

O processo de tratamento é constituído por três fases: líquida, sólida e gasosa, indicadas abaixo:

Unidades da Fase Líquida

A ETE Ribeirão Pires possui um tratamento preliminar que envolve gradeamento, através de duas grades mecanizadas, e desarenação por meio de caixa de areia aerada, sendo estas duas etapas separadas por uma calha Parshall, a qual serve também como medidora de vazão.

A Figura 30 apresenta as unidades do Tratamento Preliminar.

Figura 30 - Instalações de tratamento preliminar

A seguir, o efluente é encaminhado por meio de quatro vertedores para quatro reatores UASB, que se encontram operando em paralelo.

A Figura 31 apresenta uma visão geral dos reatores UASB.

Figura 31 - Reatores UASB

Após os reatores o efluente tratado é descartado.

Unidades da Fase Sólida

Não há nenhum outro tratamento específico para o lodo produzido, apenas secagem. O lodo gerado no processo é descartado em leitos de secagem, conforme apresenta a Figura 32.

Figura 32 – Leitos de secagem de lodo

Unidades da Fase Gasosa

Os gases geradores nos reatores UASB são coletados e encaminhados para um sistema de queima de gás, onde o metano é transformado a gás carbônico e liberado na atmosfera, apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Queimador de gases

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Os seguintes parâmetros foram definidos para a caracterização dos efluentes:

- pH;
- Condutividade;
- Sólidos em Suspensão Totais, Fixos e Voláteis;
- Alcalinidade;
- Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_{5,20});
- Carbono Orgânico Total (COT);
- Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Total Kjeldahl (NKT), Nitrito;
- Fósforo Total e Solúvel.

As análises foram feitas de acordo com os procedimentos definidos pelo Standard Methods (2005).

4.5 CURVA DE TITULAÇÃO

A necessidade de levantamento da curva de titulação de cada amostra ensaiada vem da importância do controle do pH em sistema de precipitação química com a utilização de coagulantes metálicos.

O pH é uma variável de controle muito importante no processo de precipitação química, de modo que deve ser bastante controlada, de modo que seja alcançada uma boa eficiência do processo. Por isso, vale a pena entender como ele se comporta em situações naturais, e o efeito que a adição dos coagulantes de sais de ferro (e de alumínio) pode causar neste comportamento, principalmente influenciado pela alcalinidade do sistema.

Conforme exposto anteriormente, ao se adicionar um coagulante de sal de ferro a um efluente, ocorrerá uma diminuição de pH, diminuição esta que dependerá da alcalinidade do mesmo, ou seja, da concentração de cátions e ânions associados a ácidos e bases fortes presentes. Caso a alcalinidade seja alta, a alteração no pH será muito pequena. Caso seja baixa, o pH se alterará drasticamente com qualquer pequena variação da concentração de coagulante. Dessa forma, é de suma importância monitorar e controlar o pH durante o processo de precipitação química utilizando coagulante a base de sais metálicos, como ferro e alumínio.

A curva de titulação, feita para cada efluente estudado, indica como varia o pH do efluente quando se adiciona o sal de ferro.

Foram utilizadas amostras de 500mL de efluente e uma solução 10g/L de cloreto férrico (FeCl_3) como coagulante, preparada no próprio laboratório.

As dosagens de coagulante estudadas foram de 40, 60, 80, 100, 150 e 200 mg/L.

O levantamento da curva de titulação foi feito da seguinte forma: primeiramente dosou-se a solução de coagulante no efluente, no qual estava inserido a sonda de um pHmetro e mediu-se o pH após estabilização. A seguir dosou-se ácido ou base para que o pH ideal de precipitação fosse alcançado, anotando-se o volume necessário para que tal valor fosse alcançado. Tal procedimento foi repetido para as diversas dosagens de coagulante que seriam estudadas no ensaio de Jar-Test.

As tabelas 4 e 5 apresentam os resultados obtidos e os consumos de ácido e base necessários para a adequação do pH para o ponto ideal de precipitação.

Tabela 4 – Consumo de ácido e/ou base na curva de titulação – ETE Barueri

TITULAÇÃO ETE BARUERI – AMOSTRA 1						
Coagulante: FeCl ₃	10	g/L				
Vbecker	0,5	L				
Dosagens (mg/L)	10	20	30	40	50	60
VFeCl ₃ (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
pH da amostra	6,78	6,79	6,78	6,78	6,8	6,76
pH após introdução do coagulante	6,72	6,67	6,61	6,58	6,52	6,46
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0
pH depois da correção	5,85	5,85	5,84	5,87	5,87	5,88
Dosagens (mg/L)	70	80	90	100	150	200
VFeCl ₃ (mL)	3,5	4	4,5	5	7,5	10
pH da amostra	6,78	6,76	6,76	6,76	6,71	6,78
pH após introdução do coagulante	6,43	6,36	6,32	6,28	6,07	5,8
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	6,5	6,0	5,0	5,0	2,0	0,0
pH depois da correção	5,88	5,88	5,89	5,87	5,88	0
TITULAÇÃO ETE BARUERI – AMOSTRA 2						
Coagulante: FeCl ₃	10	g/L				
Vbecker	0,5	L				
Dosagens (mg/L)	10	20	30	40	50	60
VFeCl ₃ (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
pH da amostra	7,13	7,12	7,13	7,12	7,17	7,16
pH após introdução do coagulante	7,05	7,03	6,98	6,9	6,87	6,82
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	11,0	10,8	10,3	9,6	9,5	9,3
pH depois da correção	5,89	5,89	5,89	5,9	5,9	5,89
Dosagens (mg/L)	70	80	90	100	150	200
VFeCl ₃ (mL)	3,5	4	4,5	5	7,5	10
pH da amostra	7,18	7,18	7,2	7,24	7,23	7,23
pH após introdução do coagulante	6,78	6,74	6,71	6,69	6,5	6,35
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	8,9	8,5	8,5	8,0	6,5	5,2

pH depois da correção	5,9	5,9	5,89	5,89	5,89	5,88
TITULAÇÃO ETE BARUERI – AMOSTRA 3						
Coagulante: FeCl ₃	10	g/L				
Vbecker	0,5	L				
Dosagens (mg/L)	10	20	30	40	50	60
VFeCl ₃ (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
pH da amostra	6,82	6,67	6,57	6,87	6,71	6,62
pH após introdução do coagulante	6,74	6,54	6,39	6,6	6,39	6,26
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	10,0	8,0	6,5	8,5	6,0	5,0
pH depois da correção	5,83	5,82	5,85	5,86	5,87	5,86
Dosagens (mg/L)	70	80	90	100	150	200
VFeCl ₃ (mL)	3,5	4	4,5	5	7,5	10
pH da amostra	6,75	6,65	6,61	6,84	6,75	6,72
pH após introdução do coagulante	6,32	6,19	6,12	6,29	5,97	5,73
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	6,0	4,0	3,5	5,0	2,0	0,0
pH depois da correção	5,83	5,87	5,87	5,87	5,8	0

Tabela 5 – Consumo de ácido e/ou base na curva de titulação – ETE Ribeirão Pires

TITULAÇÃO ETE RIBEIRÃO PIRES – AMOSTRA 1						
Coagulante: FeCl ₃	10	g/L				
Vbecker	0,5	L				
Dosagens (mg/L)	10	20	30	40	50	60
VFeCl ₃ (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
pH da amostra	6,6	6,63	6,6	6,63	6,61	6,63
pH após introdução do coagulante	6,57	6,59	6,5	6,5	6,46	6,42
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	9,0	9,0	7,1	7,0	6,5	6,0
pH depois da correção	5,79	5,84	5,88	5,88	5,89	5,89
Dosagens (mg/L)	70	80	90	100	150	200
VFeCl ₃ (mL)	3,5	4	4,5	5	7,5	10
pH da amostra	6,64	6,62	6,63	6,69	6,68	6,69
pH após introdução do coagulante	6,41	6,36	6,33	6,37	6,17	6,01
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	5,9	5,5	5,0	5,8	3,0	1,5
pH depois da correção	5,88	5,87	5,88	5,88	5,89	5,86
TITULAÇÃO ETE RIBEIRÃO PIRES – AMOSTRA 2						
Coagulante: FeCl ₃	10	g/L				
Vbecker	0,5	L				
Dosagens (mg/L)	10	20	30	40	50	60
VFeCl ₃ (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
pH da amostra	6,41	6,1	6,12	6,32	6,25	6,22
pH após introdução do coagulante	6,14	6,03	6,02	6,18	6,07	6
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	3,0	2,0	1,8	3,5	2,5	1,5
pH depois da correção	5,82	5,86	5,87	5,83	5,82	5,86

Dosagens (mg/L)	70	80	90	100	150	200
VFeCl ₃ (mL)	3,5	4	4,5	5	7,5	10
pH da amostra	6,47	6,35	6,22	6,41	6,35	6,25
pH após introdução do coagulante	6,21	6,02	5,92	6,07	5,78	5,54
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	3,5	2,0	1,0	2,0	0,0	0,0
pH depois da correção	5,83	5,81	5,83	5,86	5,78	5,54
TITULAÇÃO ETE RIBEIRÃO PIRES – AMOSTRA 3						
Coagulante: FeCl ₃	10	g/L				
Vbecker	0,5	L				
Dosagens (mg/L)	10	20	30	40	50	60
VFeCl ₃ (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
pH da amostra	6,45	6,06	6,01	6,28	6,18	6,12
pH após introdução do coagulante	6,3	5,92	5,86	6,02	5,88	5,78
VH ₂ SO ₄ 0,1N adicionado (mL)	5,1	1,5	1,0	1,5	0,5	0,0
pH depois da correção	5,7	5,8	5,77	5,83	5,81	5,78
Dosagens (mg/L)	70	80	90	100	150	200
VFeCl ₃ (mL)	3,5	4	4,5	5	7,5	10
pH da amostra	6,11	6,12	6,16	6,16	6,21	6,2
pH após introdução do coagulante	5,71	5,66	5,63	5,59	5,28	4,75
NaOH 0,1N adicionado (mL)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0
pH depois da correção	5,71	5,66	5,63	5,59	5,28	5,63

As curvas de titulação obtidas para os efluentes da ETE Barueri e ETE Ribeirão Pires estão apresentadas nas Figuras 34 e 35.

Figura 34: Curva de Titulação – Efluente Tratado ETE Barueri

Figura 35: Curva de Titulação – Efluente Tratado ETE Ribeirão Pires

Caso o pH tenha diminuído muito após a adição do coagulante, saindo da faixa de maior eficiência para a precipitação, foi feita a correção utilizando NaOH 0,1N. Foi necessária também a dosagem de ácido sulfúrico 0,1N para rebaixamento do pH, para que o mesmo atinja a faixa ideal de precipitação, sendo que a dosagem do ácido ou da base foi função do pH da amostra e de sua alcalinidade.

4.6 ENSAIOS DE “JAR-TEST”

A função do ensaio de “Jar-Test” é simular as etapas de coagulação, floculação e sedimentação. Os reagentes utilizados na execução dos ensaios foram:

- Solução de cloreto férrico (FeCl_3), de concentração 10g/L, utilizada como coagulante;
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH), de concentração 0,1N, utilizada para a correção do pH.
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), de concentração 0,1N, utilizada para a redução do pH.

O procedimento para execução do ensaio de “Jar-Test” pode ser dividido em etapas, a saber:

A primeira etapa, ETAPA A, para execução do ensaio de “Jar-Test” consiste na determinação da curva de titulação, onde o objetivo principal é determinar as dosagens de base ou ácidos necessários para a correção do pH a seu valor ótimo de precipitação. Vale lembrar que a adição do cloreto férrico proporcionará um abaixamento do valor do pH, abaixamento esse função direta da alcalinidade do efluente estudado.

A segunda etapa, ETAPA B, consiste em homogeneizar bem a amostra a ser estudada.

Somente na terceira etapa, ETAPA C, tem-se o início do ensaio propriamente dito, onde coloca-se 2L do efluente em cada jarro, conforme indicado na Figura 36.

Figura 36 – ETAPA C – Ensaio de “Jar Test”

A quarta etapa, ETAPA D, refere-se àquela na qual são preparadas as dosagens necessárias de coagulante em cada jarro.

A quinta etapa, ETAPA E, é aquela na qual são preparadas as dosagens de base ou ácido necessárias para ajustar os diferentes valores pHs em cada jarro. A introdução do coagulante e da base ou ácido é feita simultaneamente, após acerto da rotação escolhida (ETAPA F)

A Figura 37 apresenta as ETAPAS D e E, em que pode-se notar que as dosagens a serem aplicadas em cada jarro, tanto do coagulante como do ácido ou base, já estão preparadas.

Figura 37 – ETAPAS D e E – Ensaio de “Jar Test”

A sexta etapa, ETAPA F, é aquela onde é acertada a rotação do sistema de agitação de forma que permita a simulação do processo de coagulação e floculação e são inseridas as dosagens do coagulante e do ácido ou base.

A Figura 38 apresenta o acerto da rotação do sistema e a Figura 39 o momento onde são dosados o coagulante e o ácido ou base.

Figura 38 – ETAPA F – acerto de rotação do sistema - Ensaio de “Jar Test”

Figura 39 – ETAPA F – dosagem do coagulante e do ácido ou base - Ensaio de “Jar Test”

A sétima etapa, ETAPA G, tem seu início após o tempo de coagulação (mistura rápida), onde coleta-se amostras de cada jarro para análise de sólidos em suspensão totais.

A Figura 40 mostra o momento da coleta de amostra para análise de sólidos.

Figura 40 – ETAPA G – Ensaio de “Jar Test” – coleta de amostras para análise de sólidos

A oitava etapa, ETAPA H, consiste no acerto da rotação para início do processo de floculação e observação do tempo de formação dos flocos, tais como tamanho, forma, etc;

A Figura 41 mostra o momento do acerto da rotação para início do processo de floculação.

Figura 41 – ETAPA H – Ensaio de “Jar Test”

A nona etapa, ETAPA I, inicia-se após o fim do tempo de floculação onde a agitação é desligada e as hastes removidas. Inicia-se a etapa de sedimentação.

A Figura 42 apresenta a etapa de sedimentação.

Figura 42 – ETAPA I – Ensaio de “Jar Test”

A décima e última etapa, ETAPA J, é aquela onde, após a sedimentação, são coletadas as amostras de efluente decantado de cada jarro para as análises de $\text{DBO}_{5,20}$, COT e Fósforo.

As Figuras 43 e 44 apresentam os efluentes coletados após a etapa de sedimentação e que seguirão para as análises.

Figura 43 – ETAPA J – vista superior – Ensaio de “Jar Test”

Figura 44 – ETAPA J – vista frontal – Ensaio de “Jar Test”

A Tabela 6 reúne as características utilizadas nos ensaios de “Jar-Test” realizados.

Os parâmetros considerados para a execução dos ensaios de “jar-test” foram adotados e não foram variados, uma vez que não se objetivava a otimização de parâmetros de mistura rápida, floculação e sedimentação, sendo enfocados com mais ênfase os aspectos químicos envolvidos na interação entre o fósforo e ferro em processos de precipitação química. Assim, os resultados experimentais produzidos puderam ser comparados entre si, pois do ponto de vista metodológico, as suas condições operacionais sempre foram mantidas constantes. Após o período de sedimentação, efetuava-se a coleta de 1 litro de amostra em cada jarro para a execução das análises físico-químicas pertinentes.

Tabela 6 - Características do “Jar-Test”

Rotação na coagulação	300 rpm ($G > 1.000s^{-1}$)
Tempo de mistura rápida	30 segundos
Rotação na floculação	40 rpm ($G < 40s^{-1}$)
Tempo de mistura lenta	10 minutos
Tempo de sedimentação	10 minutos

A simulação da chegada do efluente a ETE e o processo de coagulação é feito na etapa de mistura rápida, onde adotamos uma rotação elevada (300 rpm) em um

curto espaço de tempo (30 segundos). Terminada essa etapa inicia-se a simulação da floculação, para tanto a rotação foi diminuída para 40 rpm e o tempo dedicado foi de 10 minutos.

Ao final da floculação, o aparelho de “Jar Test” é desligado e foram levantadas as hastes, nesse momento observou-se o movimento dos flocos. A etapa de sedimentação só tem início após a parada da rotação dos flocos dentro dos jarros, sendo que a mesma tem duração de 10 minutos. Os tempos de cada etapa foram controlados com o uso de um cronômetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ETE BARUERI

5.1.1 APRESENTAÇÃO DA QUALIDADE DO EFLUENTE TRATADO

O efluente foi devidamente caracterizado de acordo com as normas e procedimentos descritos no capítulo 4. A caracterização de cada amostra efetuada é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Caracterização do Efluente Tratado – ETE Barueri

Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Data de coleta	17/10/2007	21/02/2008	10/04/2008
pH	7,3	7,28	7,02
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	144	182	197
Condutividade (uS/cm ²)	572	662	624
ST (mg/L)	310	254	290
STF (mg/L)	210	183	180
STV (mg/L)	100	71	110
SST (mg/L)	50	33	32
SSF (mg/L)	10	9	16
SSV (mg/L)	40	24	16
SDT (mg/L)	260	221	258
SDF (mg/L)	200	174	164
SDV (mg/L)	60	47	94
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	22	25	28
NTK (mg/L)	29	28	30
Nitrogênio orgânico (mg/L)	7	3	2
Nitrito (mg/L)	0,34	0,36	0,05
Ortofosfato (mg/L)	-	3,3	3,8
Fósforo Total (mg/L)	2,10	4,02	4,26
DQO (mg/L)	64	63	64
DBO _{5,20} (mg/L)	38	61	49
COT (mg C/L)	10,3	8,6	9,5

Os valores de pH, alcalinidade e condutividade obtidos em cada amostra são valores típicos e encontram-se dentro do esperado para um efluente tratado proveniente do tratamento aeróbio por lodos ativados convencional.

A análise de sólidos indica a predominância de sólidos dissolvidos no efluente, concentrações acima de 80%, indicando a eficiência de remoção dos sólidos pelo sistema de decantação secundária e justifica a presença de condutividade encontrada no efluente.

A parcela referente aos sólidos em suspensão totais tem predominância dos sólidos voláteis, enquanto que na parcela referente aos sólidos dissolvidos a maior parcela concentra-se nos sólidos fixos.

A série nitrogenada evidenciou a presença de nitrogênio na forma amoniacal, justificada uma vez que o tratamento empregado na ETE Barueri é do tipo lodos ativados convencional, onde não há remoção de nitrogênio.

As análises de ortofosfato e fósforo hidrolisado foram feitas internamente no Laboratório de Saneamento “Prof. Lucas Nogueira Garcez” e em paralelo foram feitas as análises de ortofosfato e fósforo total pela SABESP. Os resultados obtidos nas análises internas foram incoerentes e divergem dos obtidos pela SABESP, dessa forma, serão desconsiderados e utilizados os valores de fósforo total e ortofosfato obtidos pela SABESP, para análise e conclusões desse trabalho.

A relação $DQO/DBO_{5,20}$ obtida foi entre 1,3 e 1,6, próximas de 2, exceção feita a amostra 2 onde a mesma ficou próxima de 1. Tal valor não será considerado, sendo mesmo fruto de erro experimental, uma vez que os valores de DQO e COT da amostra encontram-se dentro do esperado.

5.1.2 REMOÇÃO DE CARGA ORGÂNICA

Embora a remoção de carga orgânica não seja o objetivo principal do tratamento físico-químico com a aplicação de cloreto férrico a mesma é obtida e em níveis satisfatórios, conforme observado nas Figuras 45 e 46.

Figura 45: Remoção de $DBO_{5,20}$ em função da dosagem de coagulante

Figura 46: Remoção de COT em função da dosagem de coagulante

A remoção de compostos orgânicos dissolvidos em efluentes tratados é de difícil execução pois a carga orgânica solúvel já foi oxidada pelo processo biológico. A fração de compostos orgânicos dissolvidos de médio a alto peso molecular tende a ser hidrolisada e transformada em compostos orgânicos de menor peso molecular para serem utilizadas como fonte de carbono por microrganismos heterotróficos.

A característica dos compostos orgânicos dissolvidos presentes nos efluentes tratados por processos aeróbios de tratamento tendem, primariamente a compostos orgânicos refratários e de difícil biodegradabilidade, e por subprodutos metabólicos produzidos pelos microrganismos no tanque de aeração, de baixo peso molecular e de mais difícil remoção por processos de coagulação química.

A análise de $DBO_{5,20}$ foi feita somente para 3 dosagens de coagulante na Amostra 1 devido a falta de material para a execução dos ensaios, além de apresentar um dado discrepante na dosagem de coagulante 100 mg/L. Por tanto, para fins de análise de remoção de carga orgânica, com base nos valores de $DBO_{5,20}$, tal amostra foi desconsiderada.

Observando-se a Figuras 46, nota-se que para dosagens iguais ou superiores a 40 mg/L foi possível a obtenção de valores de $DBO_{5,20}$ inferiores a 10 mg/L.

Por sua vez, com base nos resultados da Figura 47, nota-se que as remoções de COT não foram significativas, ficando em valores inferiores a 40%, mesmo para dosagens elevadas de coagulante.

Os resultados obtidos por MARGUTI (2007), que trabalhou com o mesmo efluente estudado, para um efluente tratado com 18 mgCOT/L em amostra pontual, foram semelhantes, sendo remoção obtida de 47% para dosagens elevadas de coagulante e valor máximo obtido para o COT após o ensaio de “Jar Test” em torno de 10 mgCOT/L.

Confirma-se, dessa forma, a presença de compostos orgânicos refratários e de difícil biodegradabilidade, e subprodutos metabólicos produzidos pelos microrganismos no

tanque de aeração, de baixo peso molecular e de mais difícil remoção por processos de coagulação química.

Em trabalho realizado por SANTOS (2006), onde avaliou-se a aplicabilidade da coagulação/precipitação com cloreto férrico, a partir de testes em unidades de coagulação em escala de bancada (jar test), para sistemas de pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios (co-precipitação em um sistema de lodo ativado e pós-precipitação do efluente do sistema de lodo ativado), a coagulação/precipitação do licor misto com cloreto férrico se mostrou uma opção atrativa, propiciando a obtenção de efluente bastante clarificado, com possibilidades de reúso. Obteve-se eficiências adicionais (i.e., em relação ao sobrenadante do licor misto) de remoção de DQO e fósforo de, respectivamente, 72% e 85%, com dosagem de 48 mg/L de cloreto férrico. O mesmo ocorreu para o efluente final da ETE quando a etapa de separação de sólidos foi a sedimentação.

5.1.3 REMOÇÃO DE FÓSFORO

As Figuras 47 e 48 apresentam os valores da concentração de fósforo total e ortofosfato obtidos nos ensaios de precipitação química conduzidos com o efluente final da ETE Barueri.

Figura 47: Remoção de Fósforo Total em função da dosagem de coagulante

Figura 48: Remoção de Ortófosfato em função da dosagem de coagulante

A análise da Figura 47 indica que, para obtenção de concentrações de fósforo total inferiores a 1 mg/L, são requeridas dosagens acima de 80 mg/L. Vale salientar que dosagens de coagulante acima de 80 mg/L não representam incrementos

significativos na remoção de fósforo total e implicam no aumento na produção de lodo, como será discutido adiante.

Segundo os dados obtidos por MARGUTI (2008), em análises com o mesmo efluente, onde a concentração de fósforo total no efluente tratado da ETE Barueri era de 5,0 mg/L, foi atingido valores de concentração da ordem de 1,0 mg P/L no efluente tratado por processo de precipitação química com as dosagens de coagulante superiores a 80 mg FeCl_3/L , aproximando-se dos resultados aqui obtidos, conforme indicado na Figura 49.

Figura 49 – Concentração de fósforo total na fase líquida em função da dosagem de coagulante – Efluente Tratado ETE Barueri. MARGUTI (2008)

Segundo GASPAR (2005), em trabalho realizado em unidade piloto de lodos ativados para tratamento de esgotos domésticos, pré-tratados por processo anaeróbico em reator UASB, a remoção físico-química do fósforo foi eficiente somente com a adição de 150 mg/L de cloreto férrico no reator aeróbico, atingindo 93,7% de eficiência média de remoção de fósforo total e 0,55 mg/L de fósforo residual médio no efluente. A eficiência média de remoção de fósforo total obtida com a dosagem de 80 mg/L foi de 63,4%. As remoções de fósforo, segundo a relação $\text{Fe}/\text{P}_{\text{total}}$ no afluente, foram abaixo das esperadas. Tal fato foi explicado pela necessidade de melhora no contato do coagulante com o fósforo pois foi

visualizado perda de Fe no sobrenadante do decantador. As relações médias de Fe/P_{total} do afluente foram 2,26 para a dosagem de coagulante de 80 mg/L e 5,55 para 150 mg/L de cloreto férrico.

Observando-se a Figura 48, nota-se que a remoção de ortofosfato foi significativa, com valores acima de 90% para as dosagens acima de 80mg/L, onde conclui-se que a fração premodinante na análise de fósforo total do efluente é de ortofosfato.

Dado que a concentração de fósforo para o efluente da ETE Barueri é de 4 mg/L (média das amostras 2 e 3), o que corresponde a uma dosagem de 0,13 mM, e que a dosagem mínima necessária é de 80 mg/L de cloreto férrico (0,492 mM expresso como Fe⁺³), tem-se que a relação Fe:P é de 3,8:1.

A necessidade mínima de relação molar entre Fe e P é da ordem de 1:1, o alto valor obtido reforça a maior dificuldade de remoção de fósforo para efluentes tratados, dificuldade essa associada ao fato de que as frações de fósforo no efluente tratado já apresentarem maior grau de hidrólise, portanto, encontram-se preferencialmente na forma de ortofosfatos ou na forma de polifosfatos de baixo peso molecular.

As Figuras 50 e 51 apresentam a predominância da fração de ortofosfato na especiação do fósforo, frente as demais frações de fósforo.

Figura 50: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 2

Figura 51: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 3

A análise das Figuras 52 e 53 indica uma remoção percentual de ortofosfato superior a de fósforo total, tanto na amostra 2 como na amostra 3 do efluente tratado da ETE Barueri. Portanto, confirmam-se os resultados acima, a fração de ortofosfato é

predominante nas amostras e é a fração removida via precipitação química com a dosagem do coagulante metálico.

Figura 52: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 2

Figura 53: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 3

A análise das Figuras 52 e 53 também confirmam que, para remoção de fósforo total acima de 90%, garantindo valores residuais de fósforo inferiores a 1 mg/L, a dosagem de coagulante deve ser superior a 80 mg/L.

Comparando-se com os valores obtidos na remoção de carga orgânica, onde dosagens de 40 mg/L garantem um polimento eficiente do efluente, dosagens superiores a 80 mg/L são necessárias para a remoção de fósforo total do efluente. Dessa forma conclui-se que, quando o objetivo é a remoção de fósforo um polimento do efluente será alcançado simultaneamente.

5.1.4 PRODUÇÃO DE LODO

A produção de lodo deve ser considerada sob duas formas: a produção de lodo total, ou seja, os sólidos em suspensão presentes no efluente tratado somado ao sólidos em suspensão formados em função da adição do coagulante e a produção de lodo devida somente à adição do coagulante. A produção de lodo devido somente à adição de coagulante é calculada pela subtração da concentração de sólidos em suspensão presente no efluente tratado e sem dosagem de coagulante da produção de lodo total obtida com a dosagem de coagulante.

As Figuras 54 e 55 apresentam os dados de produção de lodo total e produção de lodo devida somente ao coagulante obtidas para as diversas amostras.

Figura 54: Produção de Lodo Total em função da dosagem de coagulante

Figura 55: Produção de Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante

A análise dos resultados indicam erro experimental na caracterização do efluente tratado sem dosagem de coagulante na amostra 1 uma vez que o valor obtido foi superior aos obtidos no ensaio de “Jar Test”.

As demais amostras demonstram que a produção de lodo é função direta da dosagem de coagulante empregada, aumentando a medida que se aumenta a dosagem.

Observando-se a Figura 54 nota-se que para dosagem de 40 mg/L de coagulante o incremento na produção de sólidos em suspensão totais é em média de 50%, sendo que esse valor pode chegar a 224%, em valores médios, para dosagem de 200 mg/L. Analisando-se a dosagem de 80 mg/L, dosagem mínima necessária para a remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L, o incremento na produção de sólidos em suspensão totais é da ordem de 113%, valor significativo e que deve ser considerado no projeto de sistemas de precipitação química mediante o uso de sais de ferro. Vale ressaltar que a produção de lodo também é função das condições do efluente, podendo variar caso a caso.

Reforça-se a dificuldade de análise desses resultados pois, um erro na análise de sólidos do efluente antes da aplicação do coagulante metálico implica em propagação do erro nas análises dos resultados do “Jar Test”.

Figura 56: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 1

Figura 57: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 2

Figura 58: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 3

Figura 59: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1

Figura 60: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2

Figura 61: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3

As Figuras 56 a 61 demonstram a predominância da fração de sólidos fixos nos sólidos formados pela adição do coagulante, devido a formação do hidróxido metálico.

Conforme exposto anteriormente, a literatura indica que 2 reações ocorrem, formação do fosfato metálico e do hidróxido metálico. A idéia é a de que boa parte dos íons metálicos adicionados precipitem como fosfato, porém a formação de hidróxidos metálicos é boa, uma vez que os mesmos se precipitam em partículas volumosas e, no processo de floculação, aglutinam partículas menores que não sedimentariam sozinhas.

A estequiometria de precipitação do ferro na fase líquida, considerando a adição do cloreto férrico, indica que os íons ferro adicionados tendem a precipitar na forma de hidróxidos, uma vez que para faixas de pH usuais em que são controlados os processos de coagulação e floculação sua solubilidade é mínima, conforme demonstrado na revisão bibliográfica.

A equação que rege o processo é:

Sendo que o valor de n pode variar de 1 a 3, segundo a literatura.

Dessa forma, para cada 1 mg/L de cloreto férrico adicionado a formação de lodo esperada situa-se entre 0,77 a 0,99 mg/L, lembrando que 1 mgFe⁺³/L corresponde a 2,90 mgFeCl₃/L (162,5/56) e uma produção de lodo variando entre 2,23 (125/56) e 2,88 (161/56) mg/L.

As Figuras 62, 63 e 64 apresentam as equações lineares que representam a produção de lodo para as diversas amostras estudadas.

Figura 62: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1

Figura 63: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2

Figura 64: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3

As equações lineares obtidas foram:

Amostra 1: Produção de lodo (mg/L) = 0,07*dosagem de coagulante (mgFeCl₃/L)

Amostra 2: Produção de lodo (mg/L) = 0,28*dosagem de coagulante (mgFeCl₃/L)

Amostra 3: Produção de lodo (mg/L) = 0,49*dosagem de coagulante (mgFeCl₃/L)

A produção de lodo obtida distanciou-se dos valores esperados entre 0,77 e 0,99 mg/L de lodo para cada 1 mg/L de cloreto férrico adicionado.

A equação acima é sugerida como adequada para o cálculo da estimativa da produção de lodo em processos de tratamento de água oriundos da precipitação de sais de ferro na forma de hidróxidos metálicos. No entanto, uma vez que esgotos sanitários tratados apresentam uma composição química mais complexa do que quando comparados com águas naturais que possam ser empregadas para abastecimento público, ressaltando-se uma maior presença de compostos orgânicos e inorgânicos que possam complexar os íons férricos, a geração de lodo pode

apresentar diferente comportamento do que o previsto pela estequiometria apresentada na Equação.

MARGUTI (2009) obteve valores médios, trabalhando com o efluente tratado da ETE Barueri, de 0,68 mg lodo/mgFeCL₃.

A Figura 65 apresenta os resultados reunidos obtidos para produção de lodo seco, consideradas as amostras empregadas na investigação experimental para diversas dosagens de coagulante.

Figura 65: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante

5.2 ETE RIBEIRÃO PIRES

5.2.1 APRESENTAÇÃO DA QUALIDADE DO EFLUENTE TRATADO

O efluente foi devidamente caracterizado de acordo com as normas e procedimentos descritos no capítulo 4. A caracterização de cada amostra efetuada é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8: Caracterização do Efluente Tratado – ETE Ribeirão Pires

Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Data de coleta	05/12/2007	18/03/2008	07/05/2008
pH	6,78	6,52	6,49
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	166	41	105
Condutividade (uS/cm ²)	480	463	412
ST (mg/L)	290	290	320
STF (mg/L)	170	200	160
STV (mg/L)	120	90	160
SST (mg/L)	74	43	48
SSF (mg/L)	6	9	12
SSV (mg/L)	68	34	36
SDT (mg/L)	216	247	272
SDF (mg/L)	164	191	148
SDV (mg/L)	52	56	124
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	32	19	20
NTK (mg/L)	39	26	20
Nitrogênio orgânico (mg/L)	7	7	0
Nitrito (mg/L)	0,01	0,01	0,02
Ortofosfato (mg/L)	1,73	1,93	-
Fósforo Total (mg/L)	2,07	3,22	2,45
DQO (mg/L)	100	185	213
DBO _{5,20} (mg/L)	36	28	9
COT (mg C/L)	10,6	21,1	6,0

Os valores de pH, alcalinidade e condutividade obtidos em cada amostra são valores típicos e encontram-se dentro do esperado para um efluente tratado proveniente do tratamento anaeróbio por reatores UASB, exceção a alcalinidade da amostra 2 que foi baixa.

Da mesma forma como se pode observar no efluente tratado da ETE Barueri, a análise de sólidos indica a predominância de sólidos dissolvidos no efluente, concentrações acima de 80%.

A parcela referente aos sólidos em suspensão totais tem predominância dos sólidos voláteis, enquanto que na parcela referente aos sólidos dissolvidos a maior parcela concentra-se nos sólidos fixos.

A série nitrogenada evidenciou a presença de nitrogênio na forma amoniacal, justificada uma vez que o tratamento empregado na ETE Ribeirão Pires é do tipo anaeróbio, onde não há nitrificação.

As análises de fósforo seguem as mesmas observações feitas para o efluente da ETE Barueri, portanto, serão utilizados os resultados obtidos pela SABESP.

Os valores de DQO obtidos foram coerentes com o esperado, em se tratando de efluente proveniente de tratamento anaeróbio, porém os valores de $DBO_{5,20}$ foram baixos, principalmente para a amostra 3. Os baixos valores obtidos para a $DBO_{5,20}$ são justificados uma vez que a Estação de Ribeirão Pires está com problemas de infiltração na rede coletora, o que provoca a diluição do efluente a ser tratado. Os valores de $DBO_{5,20}$ obtidos por MARGUTTI (2008) trabalhando com o mesmo efluente antes do problema de infiltração foram da ordem de 50 mg/L.

5.2.2 REMOÇÃO DE CARGA ORGÂNICA

Da mesma forma com que o trabalho foi conduzido na ETE Barueri, foi analisada a remoção de carga orgânica no efluente da ETE Ribeirão Pires, mesmo não sendo o objetivo principal deste trabalho a mesma é obtida e em níveis satisfatórios, conforme observado nas Figuras 66 e 67.

Figura 66: Remoção de $\text{DBO}_{5,20}$ em função da dosagem de coagulante

Figura 67: Remoção de COT em função da dosagem de coagulante

As análises de $\text{DBO}_{5,20}$ são procedimentos de difícil execução e facilmente apresentam valores não representativos. De maneira geral, observando-se a Figura

66, nota-se que para dosagens iguais ou superiores a 40 mg/L foi possível a obtenção de valores de $\text{DBO}_{5,20}$ inferiores a 10 mg/L, ou seja, os resultados observados assemelham-se aos obtidos no efluente da ETE Barueri. Portanto, a aplicação do coagulante em sua menor dosagem corresponde a uma remoção de carga orgânica significativa e o incremento de sua dosagem não representa ganhos significativos, principalmente para dosagens acima de 80 mg/L de coagulante.

Por sua vez, com base nos resultados da Figura 67, nota-se que as remoções foram mais significativas do que as obtidas para o efluente proveniente do tratamento aeróbio. Nesse caso as remoções chegaram a 60% para dosagens elevadas de coagulante.

Porém, analisando-se a amostra 3, que apresentou um valor de COT no efluente tratado sem dosagem de coagulante inferior às demais, verifica-se que a remoção de carga orgânica, de forma percentual, foi inferior às demais, estacionando os valores finais obtidos para o COT em torno de 5 mg/L, como as demais amostras.

Analisando-se os resultados obtidos por MARGUTI (2007), que trabalhou com o mesmo efluente estudado, para um efluente tratado com 14mgCOT/L em média, os resultados obtidos foram semelhantes, sendo remoção média de 60% para dosagens elevadas de coagulante e valor máximo obtido para o COT após o ensaio de “Jar Test” em torno de 5 mgCOT/L.

Segundo os dados obtidos por YOSHIDA (2005) em planta piloto instalada na ETE Caçadores, localizada na cidade de Cambé e operada pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, a eficiência média de remoção da matéria orgânica, em termos de $\text{DBO}_{5,20}$, foi de 71% (desvio 4%), para afluente ao sistema com média de 46 mgO_2/L (desvio 5 $\text{mg O}_2/\text{L}$), obtendo-se um efluente com média de 13 mgO_2/L (desvio 2 $\text{mg O}_2/\text{L}$), para dosagens que variaram de 1,2 a 2,8 de ferro/fósforo total de entrada.

Partindo do valor médio de concentração de fósforo total obtido para o efluente tratado da ETE Ribeirão Pires como sendo 2,5 mg/L, tem-se que as dosagens de

ferro variaram de 3 a 7 mg/L e, ainda segundo YOSHIDA (2005), esses valores de ferro correspondem a dosagem de coagulante inferiores a 30 mg/L.

Os valores obtidos por YOSHIDA(2005) assemelham-se aos encontrados no efluente da ETE Ribeirão Pires.

PRAKASH et al (2007) também trabalhou com pós-tratamento de reatores UASB por coagulação e floculação em esgotos sanitários e obteve remoções de 81% de $\text{DBO}_{5,20}$ para dosagens de 40 mg/L de Ferro.

5.2.3 REMOÇÃO DE FÓSFORO

As Figuras 68 e 69 apresentam os valores da concentração de fósforo total e ortofosfato obtidos nos ensaios de precipitação química conduzidos com o efluente final da ETE Ribeirão Pires.

Figura 68: Remoção de Fósforo Total em função da dosagem de coagulante

Figura 69: Remoção de Ortofosfato em função da dosagem de coagulante

A análise da Figura 68 indica que, diferentemente do resultado obtido para a ETE Barueri, para obtenção de concentrações de fósforo total inferiores a 1 mg/L, são requeridas dosagens acima de 60 mg/L. Porém, vale salientar que, da mesma forma, dosagens de coagulante acima do valor necessário para remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L implicam no aumento na produção de lodo.

Segundo por MARGUTI (2008), em análises com o mesmo efluente, os resultados de fósforo obtidos para os ensaios de precipitação química conduzidos para diferentes dosagens de coagulante, apresentados na Figura 70, tem-se que para dosagens iguais ou superiores a 60 mg FeCl_3/L foi possível a obtenção de concentrações de fósforo na fase líquida inferiores a 1,0 mg P/L. A concentração de fósforo no efluente tratado da ETE Ribeirão Pires era de 4,0 mg/L.

Figura 70: Concentração de fósforo total na fase líquida em função da dosagem de coagulante – Efluente Tratado da ETE Ribeirão Pires. MARGUTI (2008)

Observando-se a Figura 69, nota-se que a remoção de ortofosfato foi significativa, com valores acima de 80% para as dosagens acima de 60mg/L e chegando a 95% para dosagens acima de 80 mg/L, onde pode-se concluir que a fração premodinante na análise de fósforo total do efluente é de ortofosfato.

O comportamento observado na remoção de fósforo total foi semelhante ao obtido na ETE Barueri, ou seja, para dosagens de coagulante acima de 60 mg/L, a remoção de fósforo obtida não foi significativa, implicando somente em aumento na produção de lodo.

Dado que a concentração de fósforo para o efluente da ETE Ribeirão Pires é de 2,5 mg/L (média das 3 amostras), o que corresponde a uma dosagem de 0,08 mM, e que a dosagem mínima necessária é de 60 mg/L de cloreto férrico (0,369 mM expresso como Fe^{+3}), tem-se que a relação Fe:P é de 3:1, valor bem próximo ao obtido para o efluente da ETE Barueri.

As Figuras 71 e 72 apresentam a predominância da fração de ortofosfato na especiação do fósforo, frente as demais frações de fósforo.

Figura 71: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 1

Figura 72: Frações de Ortofosfato presente na Amostra 2

A análise das Figuras 73 e 74 indica, da mesma forma que foi observado na ETE Barueri, uma remoção percentual de ortofosfato superior a de fósforo total em ambas as amostras da ETE Ribeirão Pires. Reforça-se assim os resultados obtidos acima e na ETE Barueri, a fração de ortofosfato é predominante nas amostras e é a fração removida via precipitação química com a dosagem do coagulante metálico.

Figura 73: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 1

Figura 74: Porcentagem de Remoção de Ortofosfato e Fósforo Total na Amostra 2

A análise das Figuras 73 e 74 também confirma que, para remoção de fósforo total acima de 80%, garantindo valores residuais de fósforo inferiores a 1 mg/L, a dosagem de coagulante deve ser superior a 60 mg/L.

O trabalho desenvolvido por SINELLI (2002) com uma estação piloto de tratamento físico-químico constituída de tanques de coagulação, floculação e decantador lamelar que tratava o efluente de uma estação elevatória da SABESP situada na Av. Prof. Lúcio Martins Rodrigues, em frente ao Centro Tecnológico de Hidráulica (CTH) na Universidade de São Paulo, o uso de cloreto férrico como coagulante no tratamento físico-químico de efluente de tratamento anaeróbio se mostrou como alternativa viável para o tratamento de esgotos sanitários, apresentando elevada remoção de sólidos suspensos e fósforo. Também foi verificada uma remoção significativa de matéria orgânica. Os resultados obtidos mostraram que, para se obter efluentes com concentração de fósforo total abaixo de 1 mgP/L, foi necessária uma relação Fe/P_{total} afluente entre 2,0 e 3,8, para concentrações de P total efluente entre 0,21 e 0,99 mgP/L. No caso da DQO, as eficiências de remoção variaram entre 20 e 74%, com o valor médio de 45%. As concentrações residuais variaram entre 16 e 56 mgDQO/L.

YOSHIDA (2005) observou que a melhor faixa para o funcionamento do processo com relação a remoção de fósforo total ficou entre as dosagens cuja relação Ferro/Fósforo total de entrada variou de 1,2 a 2,8 com eficiência média de remoção de 90%, produzindo um efluente com média de 0,46 mgP/L.

Da mesma forma como observado na ETE Barueri, analisando-se os valores obtidos na remoção de carga orgânica, onde dosagens de 40 mg/L garantem um polimento eficiente do efluente, conclui-se que, quando o objetivo é a remoção de fósforo um polimento do efluente será alcançado simultaneamente.

5.2.4 PRODUÇÃO DE LODO

A produção de lodo, da mesma forma feita para o efluente da ETE Barueri, deve ser considerada sob duas formas: a produção de lodo total e a produção de lodo devida somente à adição do coagulante.

As Figuras 75 e 76 apresentam os dados de produção de lodo total e produção de lodo devida somente ao coagulante obtidas para as diversas amostras.

Figura 75: Produção de Lodo Total em função da dosagem de coagulante

Figura 76: Produção de Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante

A análise dos resultados indicam erro experimental na caracterização do efluente tratado com dosagem de coagulante de 40 mg/L na amostra 1 uma vez que o valor obtido foi inferior ao obtido na análise do efluente tratado antes do ensaio de “Jar Test”. Conclui-se, de forma semelhante aos resultados obtidos na ETE Barueri, que a produção de lodo é função direta da dosagem de coagulante empregada.

Observando-se a Figura 75 nota-se que para dosagem de 40 mg/L de coagulante o incremento na produção de sólidos em suspensão totais é em média de 37%, sendo que esse valor pode chegar a 130%, em valores médios, para dosagem de 200 mg/L. Analisando-se a dosagem de 60 mg/L, dosagem mínima necessária para a remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L, o incremento na produção de sólidos em suspensão totais é da ordem de 37% chegando a 51% se desconsiderarmos a amostra 1 que apresentou valores discrepantes das demais amostras. O valor obtido foi inferior ao da produção de lodo na ETE Barueri, porém ainda significativo e que deve ser considerado no projeto de sistemas de precipitação química mediante o uso de sais de ferro.

Figura 77: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 1

Figura 78: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 2

Figura 79: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo Total em função da dosagem de coagulante – Amostra 3

Figura 80: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1

Figura 81: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2

Figura 82: Frações de Sólidos Fixos e Voláteis no Lodo devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3

Os resultados obtidos na ETE Ribeirão Pires assemelham-se aos obtidos na ETE Barueri, ou seja, a análise das Figuras 77 a 82 demonstra a predominância da fração de sólidos fixos nos sólidos formados pela adição do coagulante, devido a formação do hidróxido metálico.

A equação que rege o processo de estequiometria de precipitação do ferro na fase líquida, da mesma forma como foi discutido para a ETE Barueri, é:

$Fe^{+3} + 3OH^{-} + nH_2O \rightarrow Fe(OH)_3.nH_2O$ com n variando de 1 a 3, ou seja, para cada 1 mg/L de cloreto férrico adicionado a formação de lodo esperada situa-se entre 0,77 a 0,99 mg/L.

As Figuras 83, 84 e 85 apresentam as equações lineares que representam a produção de lodo para as diversas amostras estudadas.

Figuras 83: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 1

Figuras 84: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 2

Figuras 85: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante – Amostra 3

As equações lineares obtidas foram:

Amostra 1: Produção de lodo (mg/L) = $0,33 \cdot \text{dosagem de coagulante (mgFeCl}_3\text{/L)}$

Amostra 2: Produção de lodo (mg/L) = $0,34 \cdot \text{dosagem de coagulante (mgFeCl}_3\text{/L)}$

Amostra 3: Produção de lodo (mg/L) = $0,40 \cdot \text{dosagem de coagulante (mgFeCl}_3\text{/L)}$

Da mesma forma que os resultados obtidos para a ETE Barueri, a produção de lodo obtida distanciou-se dos valores esperados entre 0,77 e 0,99 mg/L de lodo para cada 1 mg/L de cloreto férrico adicionado.

MARGUTI (2008) obteve valores médios, trabalhando com o efluente tratado da ETE Ribeirão Pires, de 0,46 mg lodo/mgFeCl₃.

A Figura 86 apresenta os resultados reunidos obtidos para produção de lodo seco, consideradas as amostras empregadas na investigação experimental para diversas dosagens de coagulante.

Figura 86: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante

5.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS EFLUENTES DA ETE BARUERI E ETE RIBEIRÃO PIRES

Os resultados obtidos para ambos os efluentes assemelharam-se. Os dados apresentados a seguir correspondem as médias aritméticas simples entre as 3 amostras estudadas para cada tipo de efluente.

A análise da Figura 87 indica que a remoção de $\text{DBO}_{5,20}$ obtida foi satisfatória em ambos os efluentes tratados, com valores médios máximos de 97% para o efluente tratado da ETE Barueri e 74% para o efluente tratado para a ETE Ribeirão Pires.

Vale ressaltar que, em ambos os efluentes estudados, dosagens iguais ou superiores a 40 mg/L garantem valores de $\text{DBO}_{5,20}$ inferiores a 10 mg/L. Portanto, a aplicação do coagulante em sua menor dosagem corresponde a uma remoção de carga orgânica significativa e o incremento de sua dosagem não representa ganhos significativos, principalmente para dosagens acima de 80 mg/L de coagulante.

Figura 87: Remoção de $\text{DBO}_{5,20}$ em função da dosagem de coagulante

Analisando-se os dados apresentados na Figura 88, a remoção de COT obtida no efluente da ETE Ribeirão Pires foi percentualmente superior a remoção obtida no efluente da ETE Barueri. A ETE Barueri possui tratamento biológico aeróbio e o efluente tratado não possui material biodegradável (removido no sistema de tratamento) diferentemente do efluente da ETE Ribeirão Pires, onde há a presença de materiais biodegradáveis no efluente, justificando uma melhor performance de remoção de COT.

A Figura 88 indica que as remoções de COT não foram significativas para a ETE Barueri, ficando em valores inferiores a 40%, mesmo para dosagens elevadas de coagulante. Por sua vez, nota-se que as remoções foram mais significativas na ETE Ribeirão Pires, chegando a valores da ordem de 60% para dosagens elevadas de coagulante.

Confirma-se dessa forma que a característica dos compostos orgânicos dissolvidos presentes nos efluentes tratados por processos aeróbios de tratamento tendem, primariamente a compostos orgânicos refratários e de difícil biodegradabilidade, e por subprodutos metabólicos produzidos pelos microrganismos no tanque de aeração, de baixo peso molecular e de mais difícil remoção por processos de coagulação química.

O trabalho realizado por MARGUTI (2007) apresentou resultados semelhantes aos obtidos nesse trabalho, as remoções de COT foram percentualmente maiores para a ETE Ribeirão Pires quando comparadas as remoções obtidas na ETE Barueri, sendo que seus valores foram 47% e 60% para a ETE Barueri e ETE Ribeirão Pires, respectivamente.

Figura 88: Remoção de COT em função da dosagem de coagulante

Dessa forma, conclui-se que, mesmo que a remoção de matéria orgânica não seja o objetivo principal na implantação de um sistema de precipitação físico-química com a utilização do cloreto férrico, o polimento do efluente é obtido, melhorando as características de saída do efluente mesmo com a utilização de dosagens baixas de coagulante.

A Figura 89 apresenta as remoções de Fósforo Total obtidas para os efluentes da ETE Barueri e ETE Ribeirão Pires em função da dosagem de coagulante empregada. O aumento na dosagem de coagulante representa aumento nas remoções obtidas para ambos os efluentes, porém para obtenção de concentrações de Fósforo Total inferiores a 1 mg/L, são necessárias dosagens de 80mg/L para a ETE Barueri e 60 mg/L para a ETE Ribeirão Pires.

As remoções médias obtidas para a ETE Barueri foram de 85% para a dosagem de 80 mg/L de cloreto férrico, chegando a 98% para dosagem de 200mg/L do coagulante. Os dados obtidos para a ETE Ribeirão Pires foram de 67% para a dosagem de 60 mg/L de cloreto férrico, chegando a 95% para dosagem de 200mg/L do coagulante.

Figura 89: Remoção de Fósforo Total em função da dosagem de coagulante

Vale ressaltar que, apesar do esforço despendido para obtenção de níveis baixos de fósforo total (em torno de 1 mg/L) no efluente das estações de tratamento, os parâmetros extremamente restritivos impostos pela legislação (CONAMA 357), muitas vezes inviabilizam as soluções de tratamento adotadas pois exigem uma diluição impraticável pelo corpo receptor.

Os dados obtidos por MARGUTI (2009), em análises com os mesmos efluentes, indicaram que as mesmas dosagens de 80 mg/L e 60 mg/L de cloreto férrico são suficientes para a obtenção de uma concentração de Fósforo Total inferior a 1 mg/L em ambos os casos.

A Figura 90 apresenta as remoções de Ortofosfato obtidas para os efluentes da ETE Barueri e ETE Ribeirão Pires em função da dosagem de coagulante empregada.

Analisando-se a Figura 90, nota-se que a remoção de ortofosfato foi significativa em ambos os casos, com valores acima de 90% para as dosagens acima de 80mg/L. A

dosagem de 60 mg/L de cloreto férrico no efluente da ETE Ribeirão Pires resulta em remoções de ortofosfato acima de 80%.

Figura 90: Remoção de Ortofosfato em função da dosagem de coagulante

As análises conduzidas para ambos os efluentes indicam que a fração predominante na especiação do Fósforo Total é de Ortofosfato, sendo que este também corresponde a principal parcela removida com a aplicação do cloreto férrico.

A relação Fe:P obtidas foram de 3,8:1 para a ETE Barueri e de 3:1 para a ETE Ribeirão Pires. Os valores altos obtidos reforçam a observação feita acima, ou seja, a maior dificuldade de remoção de fósforo para efluentes tratados, dificuldade essa associada ao fato de que as frações de fósforo no efluente tratado já apresentarem maior grau de hidrólise, encontrando-se preferencialmente na forma de ortofosfatos ou na forma de polifosfatos de baixo peso molecular.

Comparando-se com os valores obtidos na remoção de carga orgânica, onde dosagens de 40 mg/L garantem um polimento eficiente do efluente, dosagens superiores a 80 mg/L, para a ETE Barueri, e 60 mg/L, para a ETE Ribeirão Pires, são necessárias para a remoção de fósforo total do efluente.

Pode-se concluir que, ao objetivar-se a remoção de Fósforo Total para valores inferiores a 1 mg/L, via precipitação química com o uso do cloreto férrico, o polimento do efluente será alcançado simultaneamente. Porém, deve-se avaliar a produção de lodo decorrente da utilização do coagulante metálico.

As Figuras 91 e 92 apresentam as relações obtidas para os efluentes da ETE Barueri e ETE Ribeirão Pires entre os valores de fósforo residual obtidos com as diversas dosagens de coagulante e a concentração de sólidos em suspensão presentes. Pode-se notar que valores de fósforo residual inferiores a 1mg/L correspondem a produção de lodo elevadas.

Figura 91: Concentrações Residuais de Fósforo Total versus Sólidos em Suspensão Totais – ETE Barueri

Figura 92: Concentrações Residuais de Fósforo Total versus Sólidos em Suspensão Totais – ETE Ribeirão Pires

A produção de lodo foi considerada sob a forma de produção de lodo total e àquela devida a adição do coagulante.

A análise da Figura 93 indica que, para o efluente da ETE Barueri, a dosagem de 80 mg/L, dosagem mínima necessária para a remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L, o incremento na produção de sólidos em suspensão totais, é da ordem de 113%, enquanto que para o efluente da ETE Ribeirão Pires, 60 mg/L, dosagem mínima necessária para a remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L, o incremento na produção de sólidos em suspensão totais é da ordem de 51%, valor inferior ao obtido para produção de lodo na ETE Barueri, porém ainda significativo e que deve ser considerado no projeto de sistemas de precipitação química mediante o uso de sais de ferro.

Figura 93: Incremento na Produção de Lodo em função da dosagem de coagulante

A Figura 94 apresenta, considerando a média simples das 3 amostras de cada efluente, a porcentagem de sólidos fixos presente nos sólidos em suspensão total com e sem dosagem do coagulante metálico para as ETEs Barueri e Ribeirão Pires. Nota-se claramente a formação do hidróxido metálico, a medida que aumenta-se a dosagem de coagulante, devido ao incremento da porcentagem de sólidos fixos presentes.

A estequiometria de precipitação do ferro na fase líquida, considerando a adição do cloreto férrico, indica que os íons ferro adicionados tendem a precipitar na forma de hidróxidos, uma vez que para faixas de pH usuais em que são controlados os processos de coagulação e floculação sua solubilidade é mínima, conforme demonstrado na revisão bibliográfica.

Figura 94: Porcentagem de sólidos fixos presente nos sólidos em suspensão total com e sem dosagem do coagulante metálico

A Figura 95 apresenta as equações lineares que representam a produção de lodo para as médias das diversas amostras estudadas.

Figura 95: Produção de Lodo Seco devido ao coagulante em função da dosagem de coagulante

As equações lineares obtidas foram:

ETE Barueri: Produção de lodo (mg/L) = $0,29 \cdot \text{dosagem de coagulante (mgFeCl}_3\text{/L)}$

ETE Ribeirão Pires: Produção de lodo (mg/L) = $0,36 \cdot \text{dosagem de coagulante (mgFeCl}_3\text{/L)}$

Distanciando-se, portanto, dos valores esperados pela literatura.

MARGUTI (2008) obteve valores médios, trabalhando com o efluente tratado da ETE Barueri, de 0,68 mg lodo/mgFeCl₃ e para o efluente tratado da ETE Ribeirão Pires, de 0,46 mg lodo/mgFeCl₃.

Vale ressaltar que o problema de tratamento e disposição final do lodo gerado em processos de tratamento físico-químico é uma variável importante e que deve ser levada em conta quando do dimensionamento ou adequação de sistemas de tratamento de efluentes. O aumento na produção de lodo é significativa e deve ser considerada na tomada de decisão quanto ao processo a ser adotado visando a remoção de fósforo.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O estudo, avaliação e otimização do processo de remoção de fósforo no tratamento de esgotos sanitários, mediante o emprego de processos físico-químicos de precipitação química com o uso de sais de ferro como coagulantes levou as seguintes conclusões e recomendações:

- Os ensaios de “Jar-Test” conduzidos com os efluentes tratados das ETE’s Barueri – sistema de tratamento aeróbio – e Ribeirão Pires – sistema de tratamento anaeróbio – confirmam, através das análises conduzidas para ambos os efluentes, que a fração predominante na especiação do Fósforo Total é de Ortofosfato, sendo que este também corresponde a principal parcela removida com a aplicação do cloreto férrico. A remoção de ortofosfato foi significativa em ambos os casos, com valores acima de 90% para as dosagens acima de 80mg/L.
- O aumento na dosagem de coagulante representa aumento nas remoções de fósforo obtidas para ambos os efluentes, porém para obtenção de concentrações de Fósforo Total inferiores a 1 mg/L, são necessárias dosagens de 80mg/L para a ETE Barueri e 60 mg/L para a ETE Ribeirão Pires. As remoções médias obtidas para a ETE Barueri foram de 85% para a dosagem de 80 mg/L de cloreto férrico, chegando a 98% para dosagem de 200mg/L do coagulante. Os dados obtidos para a ETE Ribeirão Pires foram de 67% para a dosagem de 60 mg/L de cloreto férrico, chegando a 95% para dosagem de 200mg/L do coagulante
- Considerando-se o efluente da ETE Barueri, a dosagem de 80 mg/L, dosagem mínima necessária para a remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L, o incremento na produção de sólidos em suspensão totais, é da ordem de 113%, enquanto que para o efluente da ETE Ribeirão Pires, 60 mg/L, dosagem mínima necessária para a remoção de fósforo total a valores inferiores a 1 mg/L, o incremento na produção de sólidos em suspensão totais é da ordem de 51%.

- Apesar da remoção de matéria orgânica não ser o objetivo principal na implantação de um sistema de precipitação físico-química com a utilização do cloreto férrico, o polimento do efluente é obtido, melhorando as características de saída do efluente mesmo com a utilização de dosagens baixas de coagulante.
- A remoção de $\text{DBO}_{5,20}$ obtida foi satisfatória em ambos os efluentes tratados, com valores médios máximos de 97% para o efluente tratado da ETE Barueri e 74% para o efluente tratado para a ETE Ribeirão Pires. Em ambos os efluentes estudados, dosagens iguais ou superiores a 40 mg/L garantem valores de $\text{DBO}_{5,20}$ inferiores a 10 mg/L. Portanto, a aplicação do coagulante em sua menor dosagem corresponde a uma remoção de carga orgânica significativa e o incremento de sua dosagem não representa ganhos significativos, principalmente para dosagens acima de 80 mg/L de coagulante.
- A remoção de COT obtida no efluente da ETE Ribeirão Pires foi percentualmente superior a remoção obtida no efluente da ETE Barueri. A ETE Barueri possui tratamento biológico aeróbio e o efluente tratado não possui material biodegradável (removido no sistema de tratamento) diferentemente do efluente da ETE Ribeirão Pires, onde há a presença de materiais biodegradáveis no efluente, justificando uma melhor performance de remoção de COT.
- As remoções de COT não foram significativas para a ETE Barueri, ficando em valores inferiores a 40%, mesmo para dosagens elevadas de coagulante. Por sua vez, nota-se que as remoções foram mais significativas na ETE Ribeirão Pires, chegando a valores da ordem de 60% para dosagens elevadas de coagulante.
- Todos os efluentes devem ser estudados isoladamente, a caracterização dos mesmos deve ser feita criteriosamente, e ensaios devem ser conduzidos para a análise real de seu comportamento frente ao processo de tratamento definido.
- A especiação do fósforo seria uma etapa interessante para o estudo das frações removidas no processo de precipitação química.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^o ed. Washington, D.C., USA, 2005

CLARK, T.; STEPHENSON, T.; PEARCE, P. A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. Water Research, vo.31, no.10, p.2557-63, 1997.

FERREIRA FILHO, S. S. Material da disciplina “Processos Físico Químicos I” do curso de pós graduação da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

EI SAMRANI, A.G. et al. Clarification of Municipal Sewage with Ferric Chloride: The Nature of Coagulant Species. Water Research. Grã Bretanha, Vol. 38, n^o03, pg. 756-768, 2004.

EPA. Wastewater Technology Fact Sheet: Chemical Precipitation. EUA: 2000. Disponível em <http://www.epa.gov/owm/mtb/chemical_precipitation.pdf>. Acesso em 15/05/2008.

EPA. Chemical Aids Manual For Wastewater Treatment Facilities. EUA: 1979.

EPA. Environmental Protection Agency. Design Manual – Phosphorus Removal, EUA 1987

GALARNEAU, E.; GEHR, R. Phosphorous Removal From Wastewaters: Experimental and Theoretical Support for Alternative Mechanisms. Water Research. Grã Bretanha, Vol. 31, n^o02, pg. 328-338, 1997.

GASPAR, P. M. F. Pós-Tratamento de Efluente de Reator UASB em Sistema de Lodos Ativados Visando a Remoção Biológica do Nitrogênio Associada à Remoção

Físico-Química do Fósforo - Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2003.

GOMES, TAMARA M. et al. Aporte de Nutrientes na Cana-de-açúcar por Irrigação com efluente de Estação de Tratamento de Esgoto como sem Desinfecção. 3 Workshop Uso e Reuso de Águas Residuárias, São Paulo, 2009.

HENZE, M., HARREMOES, P.; ARVIN, E., JANSEN, J.L.C. Wastewater Treatment – Biological and Chemical Processes – Springer , 2ª edição, 1996

MARGUTI, A. L. Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química mediante o emprego de sais de ferro. Bolsa de Iniciação Científica – Relatório Final - Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2007.

MARGUTI, A. L. Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico. Revista da ABES, 2008. No prelo.

MARGUTI, A. L. Produção de Lodo e Comportamento Químico de Sais de Ferro Empregados em Processos de Remoção de Fósforo no Tratamento de Esgoto Sanitário por Precipitação Química. Revista da ABES, 2008. No prelo.

MARTIN, R. F.; WILSON, T. E.. “Design and Operation of Nutrient Removal Facilities in the U.S.”. in HORAN, N.J.; LOWE, P.; STENTIFORD, E.I. Nutrient Removal. EUA: Technomic Publishing Company, 1994.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. EUA: McGraw-Hill, 4ª edição, 2005.

PRAKASH. K.J., TYAGI. V.K., KAZMI. A.A., KUMAR.A. Pot-Treatment of UASB Reactor Effluent by Coagulation and Flocculation Process, Wiley InterScience, publicação online de 7 de Março de 2007.

PIVELLI, R. P. Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos. São Paulo, ABES, 2005.

RYBICKI, S. Phosphorus removal from wastewater. A literature review. Royal Institute of Technology, Stochholm, 106p, 1997

SANTOS, H.R. Aplicação de Coagulantes no Afluente de Reator Anaeróbio de Leito Expandido Alimentado com Esgoto Sanitário. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos da USP. São Carlos, 2001.

SANTOS, H.R. Coagulação/Precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos da USP. São Carlos, 2006.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. Chemistry for enviromental engineering. 4th ed., McGraw-Hill, 1994.

SEDLAK, R. (ed.). Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice. EUA: Lewis Publishers, 2a edição, 1991.

SINELLI, P.H. Remoção de Fósforo de Efluente de Tratamento Anaeróbio por Processo Físico-Químico. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2002.

VAN HAANDEL, A., MARAIS, G. O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operação. Universidade Federal da Paraíba, 1999

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Departamento de engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, vo. 1, 1996.

YOSHIDA, F. Remoção de Matéria Orgânica e Fósforo de Efluente de Tratamento Anaeróbio por Processo Físico-Químico. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2005.