NATÁLIA RODRIGUES GUIMARÃES

Impacto da Coagulação Química na Remoção de Compostos
Orgânicos em Efluente Tratado por Processo de Lodos Ativados

São Paulo

2017

NATÁLIA RODRIGUES GUIMARÃES

Impacto da Coagulação Química na Remoção de Compostos
Orgânicos em Efluente Tratado por Processo de Lodos Ativados

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo no processo de
obtenção do título de Doutor em Ciências

São Paulo

2017

NATÁLIA RODRIGUES GUIMARÃES

Impacto da Coagulação Química na Remoção de Compostos
Orgânicos em Efluente Tratado por Processo de Lodos Ativados

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo no
processo de obtenção do título de Doutor
em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Hidráulica e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sidney Seckler
Ferreira Filho

São Paulo
2017

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Guimarães, Natália Rodrigues

Impacto da Coagulação Química na Remoção de Compostos Orgânicos em Efluente Tratado por Processo de Lodos Ativados / N. R. Guimarães -- versão corr. -- São Paulo, 2017.

92 p.

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

1.Coagulação-floculação 2.Tratamento de Efluentes 3.Cromatografia por Exclusão de Tamanho 4.Distribuição do Peso Molecular I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

RESUMO

Os compostos (coloidais, suspensos e solúveis) presentes na água residual possuem diferentes características físico-químicas e diferentes massas moleculares. Pesquisadores têm se dedicado ao entendimento mais específico da parte solúvel do efluente. O fracionamento das substâncias orgânicas em diferentes classes e diferentes tamanhos é um dos métodos utilizados para a caracterização dos compostos orgânicos da água residual. Acredita-se que este método possa detectar as alterações nos valores residuais dos compostos orgânicos de forma mais precisa que os métodos tradicionais, i.e. DBO e DQO. Sendo assim, e sabendo do crescente uso dos projetos de pós-tratamento dos efluentes de ETE e reúso destes, fica a clara a avaliação da eficiência dos processos de pós-tratamento e a importância da quantificação e caracterização da matéria orgânica residual no efluente pós-tratado. Os objetivos deste projeto de pesquisa foram avaliar a remoção da carga orgânica residual no efluente do tratamento biológico do processo de lodo ativado da ETE Jesus Netto, utilizando diferentes parâmetros de coagulação/floculação utilizando cloreto férrico, sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio como coagulantes, e análise de carbono orgânico dissolvido juntamente com a técnica de distribuição da massa molecular para avaliar essa remoção. As análises mostraram uma redução dos compostos orgânicos presentes no efluente secundário, em termos de carbono orgânico dissolvido, da ordem de 45% para o cloreto férrico e 38% para os sais de alumínio. A distribuição da massa molecular também sofreu alterações, notando-se o aumento dos compostos de menor massa molecular e a redução dos compostos de maior massa molecular. Os resultados corroboram com outros estudos realizados com efluentes secundários e águas de abastecimento sobre o impacto dos processos físico-químicos na distribuição da massa molecular.

Palavras-chave: efluente secundário, massa molecular, coagulação-floculação, reúso, COD

ABSTRACT

The compounds (colloidal, suspended and soluble) present in the waste water have different physicochemical characteristics and different molecular masses. Researchers have dedicated themselves to the more specific understanding of the soluble part of the effluent. The fractionation of the organic substances in different classes and different sizes is a method widely used for the characterization of the organic compounds of the residual water. It's believed that this method can detect changes of organic compounds residual values more accurately than traditional methods, i.e. biological oxygen demand and chemical oxygen demand. Therefore, knowing the increasing use of WWTP effluent after post-treatment processes and their reuse, it is clear that the evaluation of the post-treatment efficiency and the importance of the quantification and characterization of the residual organic matter in the post-treated effluent. The objectives of this research project were to evaluate the removal of the residual organic matter in the effluent from the biological treatment of the activated sludge process of the Jesus Netto WWTP using different coagulation/flocculation parameters with ferric chloride, aluminium sulfate and polyaluminum chloride (PAC) as coagulants, and dissolved organic carbon and molecular mass distribution analyses to evaluate the organic matter removal. The analyzes showed a reduction of the organic matter present in the secondary effluent, in terms of dissolved organic carbon, up to 45% for ferric chloride and 38% for aluminum salts. The distribution of the molecular mass also changed, with the increase of the compounds of lower molecular mass and the reduction of the compounds of higher molecular mass. The results corroborate with other studies carried out with secondary effluents and water supply on the impact of physicochemical processes on the molecular weight distribution.

Keywords: secondary effluent, molecular mass, coagulation-flocculation, reuse, DOC.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Caracterização da matéria orgânica natural e remoção de Carbono Orgânico Total em radiação UV específica para águas de abastecimento brutas. ...	21
Tabela 3.2. Principais parâmetros de caracterização das águas residuárias e suas medidas nos níveis fraco, médio e forte.	22
Tabela 3.3. Métodos de tratamento de esgoto e respectivos valores de remoção de compostos orgânicos (DBO).	23
Tabela 3.4. Exemplos de estudos realizados utilizando diferentes parâmetros para medição dos compostos orgânicos do efluente.....	28
Tabela 3.5. Resultados de massa molecular (MM), em porcentagem, encontrados utilizando ultrafiltração (UF) e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) para separação dos compostos orgânicos de efluente de tratamento de lodo ativado. “Parâmetro” indica o método utilizado para medição da carga orgânica.....	30
Tabela 3.6. Classificação dos compostos orgânicos da água residuária, representação de DQO(%), COT(%) e massa molecular (μ m).	32
Tabela 3.7. Principais tipos de processos para remoção de compostos orgânicos do efluente do tratamento biológico e suas capacidades de remoção.	36
Tabela 3.8. Eficiência de remoção dos diferentes tratamentos de filtração testados: FP – Filtro Biológico Percolador; FA – Filtro de Areia; CF – Coagulação/Filtração...	38
Tabela 4.1. Parâmetros operacionais de execução dos ensaios de <i>jar-test</i>	51
Tabela 4.2. Amostras selecionadas para análises por Espectrometria de Massas, e respectiva concentração de coagulante aplicada ao tratamento.....	52
Tabela 5.1. Coletas de efluente secundário realizadas na ETE Jesus Netto e caracterização físico-química e biológica do mesmo. (*) representam análises não realizadas por problemas técnicos ou perdas.	57
Tabela 5.2. Amostras tratadas com Cloreto férrico no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.....	58
Tabela 5.3. Amostras tratadas com Sulfato de alumínio no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.....	59
Tabela 5.4. Amostras tratadas com PAC no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.....	59
Tabela 5.5. Amostras tratadas com PAC no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.....	59

Lista de Ilustrações

Figura 3.1. Representação da dupla camada das partículas coloidais.	14
Figura 3.2. Diagrama esquemático mostrando as etapas da hidrólise do coagulante de alumínio.....	17
Figura 3.3. Diagrama de solubilidade do alumínio	18
Figura 3.4. Diagrama de solubilidade do ferro.....	18
Figura 3.5. Conformação típica do Tratamento Biológico com Processo de Lodos Ativados.....	24
Figura 3.6. Divisão por tamanho molecular dos compostos orgânicos do efluente do tratamento biológico de esgoto.	31
Figura 3.7. Remoção de COD por diferentes processos em efluentes do tratamento biológico de esgoto.	40
Figura 4.1. Fluxograma da ETE Jesus Netto.....	42
Figura 4.2 (A) - Tratamento preliminar – gradeamento grosseiro.....	43
Figura 4.3. Caixa de areia	44
Figura 4.4. Visão da Calha Parshall.	45
Figura 4.5. Vista do decantador primário.	46
Figura 4.6 Tanques de aeração.	46
Figura 4.7. Decantador secundário.	47
Figura 4.8. Ponto de Coleta do Efluente Secundário – saída do decantador secundário.....	47
Figura 4.9. Tanque de desinfecção.	48
Figura 4.10. Equipamento de <i>jar-test</i> utilizado na execução dos ensaios experimentais.	50
Figura 4.11 . Análises por espectrometria de massas de alta resolução	54
Figura 4.12. Espectrômetro de massas híbrido (MicroQ-TOF).....	55
Figura 5.1. Remoção de COD com uso dos coagulantes cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC para as coletas de Maio/2013 e Maio/2014.....	61
Figura 5.2. Gráficos de Remoção de COD (%) vs. pH.	63
Figura 5.3. (Continua) Gráficos de remoção de COD vs. Concentração dos coagulantes.....	64
Figura 5.4. Gráficos de Remoção de COD vs. Potencial Zeta.	67
Figura 5.5. Espectros de massas representativos de amostras, coletadas em fevereiro de 2013.	70
Figura 5.6. Representação das moléculas permeando os poros da fase estacionária.	72
Figura 5.7 (Continua) Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min)) do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com cloreto férrico (azul).....	73
Figura 5.8. (Continua) Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min))do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com sulfato de alumínio (azul).....	76

Figura 5.9. Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min)) do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com PAC (azul).79

Lista de Abreviaturas

CF – Coagulação/Filtração

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETB – Efluente do Tratamento Biológico

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FA – Filtro Arenoso

FP – Filtro Biológico Percolador

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia líquida de alta eficiência)

MO – Matéria Orgânica

MS – *Mass Spectrometry* (Espectrometria de Massas)

PAC – Policloreto de Alumínio

MM – Massa molecular

PMS – Produtos Microbianos Solúveis

POA – Processo Oxidativos Avançados

PZ – Potencial Zeta

SEC – *Size Exclusion Chromatography* (Cromatografia por exclusão de tamanho)

SST – sólidos solúveis totais

THM – trialometanos

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1	Introdução.....	8
2	Objetivos.....	11
3	Revisão Bibliográfica	12
3.1	O Processo de Coagulação	12
3.1.1	Mecanismos de Coagulação.....	13
3.1.2	Tipos de Coagulante.....	17
3.2	Floculação	19
3.3	Coagulação e a Remoção de Matéria Orgânica	19
3.3.1	Composição da Matéria Orgânica presente na água	19
3.4	Águas Residuárias e Tratamento Biológico de Lodos Ativados	22
3.4.1	Efluente do Tratamento Biológico: caracterização	25
3.5	Descarte e Reúso do Efluente do Tratamento Biológico	35
4	Metodologia	41
4.1	ETE Jesus Netto.....	41
4.2	Realização dos Ensaios Experimentais	49
4.3	Análise dos compostos orgânicos por cromatografia por exclusão de tamanho(SEC).....	51
4.3.1	Análise dos compostos orgânicos por espectrometria de massas.....	53
5	Resultados e Discussão	56
5.1	Remoção de Carbono Orgânico.....	58
5.2	pH.....	62
5.3	Concentração do Coagulante e a Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido	64
5.4	Potencial Zeta e a Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido	66
5.5	Distribuição da Massa molecular	68
6	Conclusão.....	81
	Referências	83

1 Introdução

O tratamento do esgoto visa à remoção dos compostos orgânicos acumulados nas águas residuais. Além de compostos orgânicos, essas águas são caracterizadas pela presença de diferentes contaminantes, em diferentes níveis de concentração. Para remoção destes compostos são empregados o tratamento primário (que usa aplicações físico-químicas) e o tratamento secundário (que utiliza mecanismos biológicos ou físico-químicos para remoção da carga orgânica). Dentre os diferentes tipos de tratamento biológico o processo de lodos ativados utiliza um reator onde os compostos orgânicos são consumidos por organismos em suspensão na mistura.

Os compostos presentes na água residual (coloidais, suspensos e solúveis) possuem diferentes características físico-químicas, com diferentes faixas de massas moleculares, e são basicamente convertidos pelos microrganismos do tratamento em dióxido de carbono, bioprodutos, compostos provenientes do metabolismo e água. Os compostos orgânicos do efluente do tratamento biológico formam uma complexa matriz de materiais orgânicos e podem apresentar-se na forma solúvel, sendo esta forma de grande preocupação para caracterização do efluente e adequação aos limites de descarte do mesmo.

Pesquisadores têm se dedicado ao entendimento mais específico da parte solúvel do efluente, mostrando que esta possui material de origem microbiana e não necessariamente o resíduo do substrato consumido. Isto é, os compostos orgânicos presentes no efluente podem ser divididos em compostos: (a) provenientes da lise dos microrganismos, (b) produzidos pelos microrganismos e, (c) liberados por meio da interação dos microrganismos com o substrato. O fracionamento das substâncias orgânicas em classes de diferentes massas moleculares e biodegradabilidade é um método muito utilizado para a caracterização dos compostos orgânicos da água residual.

Alguns métodos analíticos são mais comumente utilizados para detecção dessa carga orgânica, tanto do afluente quanto do efluente do tratamento de esgoto. São estes: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio

(DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e absorção por Ultravioleta (UV). Estudos mostram que a aplicação do tratamento de esgoto baseado no método do lodo ativado remove, aproximadamente, 90% da DQO e 95% DBO. Além dos métodos citados acima, a distribuição da massa molecular (MM) também tem sido utilizada para a caracterização e identificação dos compostos orgânicos presentes neste efluente, no entanto somente em pesquisas de cunho científico.

Apesar do desenvolvimento de técnicas eficaz e na remoção de MO, o aumento na geração de efluentes domésticos e industriais devido ao constante crescimento dos centros urbanos e aparecimento de compostos emergentes, os órgãos ambientais reguladores têm determinado valores mais restritos dos parâmetros de qualidade do efluente lançado nos corpos d'água. Por este motivo, e levando em consideração a crescente escassez das fontes de águas de abastecimento, tem-se considerado a adoção de sistemas de pós-tratamento para efluentes produzidos em sistemas biológicos de tratamento, visando o reúso para diferentes fins.

O reúso da água tem se tornado uma opção atraente, visto que pode:

- substituir o uso de água direta das fontes naturais para usos que não exigem um alto padrão de qualidade;
- aumentar as fontes de água, fornecendo uma alternativa para uso presente e futuro de água;
- proteger sistemas aquáticos da deposição de efluentes do tratamento de esgoto, preservando assim a qualidade das águas naturais em relação ao excesso de nutrientes e outras substâncias tóxicas;
- reduzir a necessidade de estruturas e planos para o controle no fornecimento de água;

Algumas técnicas de tratamento já foram testadas para serem aplicadas ao efluente secundário do tratamento biológico como forma de tratamento terciário. Porém, muitas dessas técnicas como processo de oxidação avançada (POA), tratamento com ultravioleta e ozônio, ou ainda, tratamentos com membranas de ultra ou nanofiltração podem ser de alto custo ou possuírem a necessidade de monitoramento especializado e constante durante o processo. Sendo assim, um

processo citado como opção para esse pós-tratamento do efluente secundário que possui um custo e nível de dificuldade operacional medianos é o processo de coagulação-floculação química.

Como citado anteriormente, sabe-se que o tratamento de lodo ativado, aplicado nas ETE, é capaz de remover até 90% da DQO e 95% da DBO presente nas águas residuais. A aplicação de um pós-tratamento deverá reduzir ainda mais a parcela de carga orgânica (DQO/DBO) podendo reduzi-la a níveis abaixo do limite de detecção dos métodos citados. Por isso, técnicas como distribuição da massa molecular, separação de frações através de membranas ou cromatografia, têm sido avaliadas para detecção e caracterização da matéria orgânica presente no efluente terciário.

O presente estudo avalia a hipótese de que a Cromatografia líquida unida à espectrometria de massas é capaz de detectar as mudanças no efluente secundário após este ter sido tratado com processo de coagulação-floculação.

2 Objetivos

Objetivo geral:

- avaliar a remoção da carga orgânica residual no efluente do tratamento biológico da ETE Jesus Netto, que possui tratamento de lodo ativado e sistema de reúso de água, através dos métodos de medida de massa molecular e análises clássicas como DQO e DBO, assim como avaliar a diferença na remoção da carga orgânica através de diferentes parâmetros de coagulação/floculação do efluente secundário da ETE.

Objetivos específicos:

- estudar as diferentes condições de operação de coagulação (tipo de coagulante, dosagem, pH da coagulação) que permitam a otimização da remoção dos compostos orgânicos no efluente tratado;
- propor metodologias analíticas que possibilitem avaliar a quantificação de compostos orgânicos em efluentes tratados, com vista na obtenção da distribuição da massa molecular dos mesmos.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 O Processo de Coagulação

Segundo (Awwa, 2011) a coagulação é um processo que aumenta a tendência de partículas presentes em uma suspensão aquosa de unirem-se umas às outras e às superfícies, tais como o leito de um filtro. A coagulação é um processo complexo, que envolve numerosas reações químicas interligadas e etapas de transferência de massa. Na visão do tratamento de água, esse processo possui essencialmente quatro etapas separadas e sequenciais: transformação do coagulante, a tomada das espécies adsorvidas, a desestabilização de partículas e colisões entre as partículas. A transformação do coagulante, a interação da partícula com o coagulante e a desestabilização das partículas normalmente ocorrem durante e imediatamente após a dispersão química na mistura rápida; as colisões entre partículas que provocam a formação de agregados (flocos) começam durante a mistura rápida, mas geralmente ocorrem com maior efeito no processo de floculação (mistura lenta).

Embora a terminologia de coagulação não seja padronizada, na maior parte da literatura de tratamento de água, a coagulação refere-se a todas as reações e mecanismos que resultam na agregação das partículas na água a ser tratada, incluindo as transformações dos coagulantes, a desestabilização de partículas, a tomada do adsorbato, e contatos físicos entre as partículas. O processo de produção de contatos físicos e agregados das partículas (flocos) é denominado de floculação.

(Stumm e O'mélia, 1968) consideram que na agregação de partículas de uma dispersão coloidal é preciso diferenciar duas etapas: 1) o transporte de partículas para efetivar o contato entre elas; e 2) a desestabilização de partículas para permitir aglomeração quando o contato ocorre. O transporte de partículas no sistema aquoso é essencialmente físico e é acompanhado de fenômenos tais como difusão Browniana, movimento do fluido e sedimentação, e é controlado por parâmetros físicos tais como temperatura, gradiente de velocidade e tamanho da partícula. A desestabilização é um processo de interação coloide-coagulante controlado por parâmetros físicos e químicos (Andrade, 2002).

3.1.1 Mecanismos de Coagulação

3.1.1.1 Teoria da Dupla Camada e Estabilidade de Partículas Coloidais

Quando partículas em suspensão ou em um fluido circulante se aproximam de uma superfície estacionária, tal como um meio filtrante, surgem forças que tendem a manter as superfícies separadas, causadas pela interação das duplas camadas elétricas das superfícies (estabilização eletrostática), e forças que tendem a unir essas partículas, as chamadas forças de van der Waals (Letterman e Yiacoumi, 2011).

A maioria das partículas presentes na água, minerais e orgânicas, possuem superfícies eletricamente carregadas, e o sinal da carga geralmente é negativo (Niehof e Loeb, 1972); (Hunter e Liss, 1979); (Stumm, 1992)). Numa suspensão coloidal não pode haver desequilíbrio líquido na carga global elétrica e a carga primária sobre a partícula deve ser balanceada no sistema aquoso - porque a partícula é carregada negativamente e os íons em excesso de carga oposta (positivos) se acumulam na região interfacial. Estes íons, em conjunto com a carga primária, formam uma camada elétrica dupla (Figura 3.1) (Letterman e Yiacoumi, 2011).

Figura 3.1. Representação da dupla camada das partículas coloidais.

Fonte: adaptado de AWWA (2011).

O modelo de Gouy-Chapman, aplicado para explicação da formação da dupla-camada, afirma que atração eletrostática e difusão são os processos interativos responsáveis pela formação da camada difusa. Quando duas partículas coloidais semelhantes se aproximam, suas camadas difusas começam a se sobrepor e interagir. Este encontro de cargas cria uma energia com potencial repulsivo Ψ_R que aumenta de magnitude conforme a distância que separa as partículas diminui. Forças atrativas (forças de van der Waals), Ψ_A , diminuem com o aumento da distância entre as mesmas partículas. A rede de forças em um sistema coloidal é uma sobreposição de forças de repulsão eletrostática e interações atrativas de van der Waals. Em outras palavras, a soma das Ψ_R e Ψ_A produz a energia de interação

entre duas partículas coloidais. Quando a repulsão eletrostática domina durante interações partícula-partícula, a suspensão é eletrostaticamente estabilizada, e a coagulação desta solução é dita lenta. O entendimento da estabilização eletrostática é fundamental para a compreensão da coagulação no tratamento de água.

3.1.1.2 Desestabilização da dupla camada e mecanismos de coagulação

São conhecidos quatro mecanismos de desestabilização da dupla camada: A) compressão da dupla camada; B) neutralização de carga superficial; C) varredura; e D) adsorção e formação de pontes (Johnson e Amirtharajah, 1983). A predominância de determinado mecanismo depende das espécies hidrolisadas do metal utilizado como coagulante, que, por sua vez, são dependentes do pH, concentração do coagulante e das características do meio.

A) Compressão da dupla camada

A compressão da dupla camada é alcançada através da adição de íons contrários à composição desta, isto é, coagulantes denominados eletrólitos indiferentes (ex. NaCl) são adicionados à suspensão de forma que os íons contrariamente carregados (contra-íons) interagem com a camada difusa. Quando adicionados em certa quantidade, estes íons são capazes de reduzir a energia da camada difusa, comprimindo-a. Assim, a energia requerida para aproximar duas partículas coloidais é reduzida, proporcionando esse encontro com mais facilidade. No entanto, este não é um método prático para o tratamento de águas devido à quantidade de sal necessária para realizar tal desestabilização (Letterman e Yiacoumi, 2011).

B) Neutralização de cargas superficiais

A desestabilização por neutralização de cargas superficiais baseia-se na presença de coagulantes que carregam uma carga oposta à carga superficial das partículas. Estes são adsorvidos na superfície da partícula a tal ponto que a carga é invertida. A

desestabilização através deste mecanismo ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante na massa líquida. Vale ressaltar que na maioria dos casos são os produtos de hidrólise e não os íons propriamente ditos (de alumínio e ferro) os principais agentes na coagulação (Stumm e O'mélia, 1968). Um segundo processo é o ajustamento químico da solução que pode desestabilizar alguns tipos de suspensões através da redução das cargas superficiais das partículas. Por exemplo, quando a maior parte da carga superficial é provocada pela ionização de sítios de superfície, o ajuste do pH com ácido ou base pode conduzir a uma desestabilização (Letterman e Yiacoumi, 2011).

C) Varredura

A desestabilização por varredura envolve a supersaturação de coagulantes metálicos na suspensão coloidal de forma que os sais precipitem na forma de hidróxido, envolvendo as partículas coloidais e neutralizando as cargas coloidais, ou então, para que as partículas colidam com este precipitado sendo removidas da água (Andrade, 2002).

Este mecanismo, segundo (Packham, 1965) depende apenas da quantidade de coagulantes adicionada, do pH da fase líquida e das espécies de alguns íons presentes na água, decorrentes da adição dos sais de ferro e alumínio.

Este tratamento é utilizado nas estações de tratamento de água que possuem floculação e sedimentação antecedendo a filtração rápida (Di Bernardo e Dantas, 2005).

D) Adsorção e formação de pontes

O mecanismo de adsorção e formação de pontes caracteriza-se por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares (massa molar $> 10^6$), os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (Di Bernardo e Dantas, 2005)

A molécula de polímero tem de ser suficientemente longa para se estender além da dupla camada elétrica (minimizar a repulsão pela dupla camada quando as partículas se aproximam), e as partículas a serem unidas devem ter superfície

suficiente disponível. A adsorção de polímero em excesso pode levar a restabilização da suspensão (Letterman e Yiacoumi, 2011).

3.1.2 Tipos de Coagulante

Os principais tipos de coagulante utilizados são os sais de ferro e alumínio, que contêm os íons Fe^{+3} e Al^{+3} .

Estes coagulantes são chamados de coagulantes de sais metálicos hidrolizados, e a química das reações de hidrólise e dos produtos destes sais é complexa (Figura 3.2). À medida que aumenta o pH e a hidrólise procede, se houver uma alta concentração total de íons de metal na solução, produtos simples mononucleares podem formar complexos polinucleares. Os vários produtos de hidrólise podem adsorver (e continuam a hidrolisar) em vários tipos de superfícies de partículas, podendo formar um precipitado com a fração de alta massa molecular de matéria orgânica natural (Letterman e Yiacoumi, 2011).

Figura 3.2. Diagrama esquemático mostrando as etapas da hidrólise do coagulante de alumínio.

Fonte: adaptado de AWWA (2011).

A solubilidade do precipitado de hidróxido de metal é um dos fatores que devem ser considerados na maximização do desempenho coagulante e para minimizar as quantidades de alumínio e ferro residual na água tratada. As Figuras Figura 3.3 e Figura 3.4 mostram os diagramas de solubilidade dos sais de alumínio e ferro, respectivamente.

Figura 3.3. Diagrama de solubilidade do alumínio

Fonte: adaptado de AWWA (2011).

Figura 3.4. Diagrama de solubilidade do ferro.

Fonte: adaptado de AWWA (2011).

Os coagulantes mais utilizados no tratamento de águas são:

- os coagulantes de sais metálicos simples: sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$);
- o coagulante pré-hidrolizado Policloreto de Alumínio (PAC).

3.2 Floculação

O propósito da floculação é promover a interação das partículas e formar agregados que podem ser eficientemente removidos em uma subsequente separação por processo como sedimentação, flotação e filtração em meio granular. Em sistemas típicos de tratamento de água existem três mecanismos importantes para promover a floculação: movimento Browniano, velocidades de sedimentação diferenciadas e transporte turbulento (Letterman e Yiacoumi, 2011).

3.3 Coagulação e a Remoção de Matéria Orgânica

3.3.1 Composição da Matéria Orgânica presente na água

As partículas presentes na água natural variam quanto à origem, concentração, tamanho e propriedades químicas da superfície. O tamanho das partículas pode variar de algumas dezenas de nanômetros (e.g. vírus e compostos de alta massa molecular) para algumas centenas de micrômetros (e.g. zooplâncton). O efeito da gravidade sobre o transporte de partículas coloidais tende a ser insignificante em relação ao movimento de difusão provocado pela interação com o fluido (movimento Browniano) e, em comparação com as partículas em suspensão, as partículas coloidais possuem uma maior área superficial por unidade de massa. Sendo assim, a coagulação para a agregação das partículas pode ser importante na remoção de compostos suspensos e solúveis presentes na água.

Os métodos mais clássicos de medida da remoção de partículas no tratamento de água são as medidas de turbidez e contagem de partículas. Ambas possuem

limitações e, sozinhas, não podem fornecer toda a informação necessária para o monitoramento do processo de coagulação e remoção de partículas.

A matéria orgânica (MO) natural presente em águas naturais pode ser de origem autóctona (produzida no próprio corpo d'água) ou alóctona (introduzida no mesmo). Ainda, pode ter origem húmica, proveniente da decomposição de plantas e matéria animal; ou não húmica, proveniente do metabolismo de plantas e algas. A parcela não húmica dessa MO não é removida com tanto sucesso pelos processos de coagulação, clarificação e filtração. A chamada MO natural pode dar cor à água, causando efeitos estéticos, e reagir com desinfetantes e oxidantes, causando a formação de sub-produtos da desinfecção (*DBPS – disinfection by-products*) que podem ter efeitos sobre a saúde. Pode causar *fouling* ou interferir com alguns processos de tratamento de água. Adicionalmente, a matéria orgânica natural pode ter efeitos na qualidade da água no sistema de distribuição (Awwa, 2011).

A medida de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) é utilizada para medir a quantidade de matéria orgânica presente em águas superficiais ou residuárias. Em relação às águas superficiais, o COD representa cerca 90-99% do Carbono Orgânico Total (COT), por isso é utilizado como medida para este parâmetro.

Além do COD, o método UV₂₅₄ pode ser utilizado como um parâmetro de medida para MO. Sabe-se também da sua utilidade no monitoramento de estações de tratamento de água para as remoções de precursores de COT e Trihalometanos (THM).

A radiação UV a 254 nm é absorvida por uma variedade de moléculas orgânicas e inorgânicas, mas especialmente pelos compostos orgânicos com uma estrutura aromática ou de compostos que tenham ligações duplas C = C conjugadas. A matéria húmica aquática possui estas características estruturais, de modo que ela absorve mais luz por unidade de concentração de COD do que outros tipos de fontes de água em MO natural. O método de Absorbância de UV Específica foi desenvolvido por (Edzwald *et al.*, 1985) para avaliar se a concentração de COT e precursores de THM poderiam ser correlacionados com UV₂₅₄. Essa medida fornece uma maneira simples de caracterizar a natureza da MO e é calculada através dos valores obtidos para absorbância de UV₂₅₄ e COD. Os valores são expressos em: absorbância (m⁻¹ de absorbância)/(Mg/LCOD).

A Tabela 3.1 apresenta a caracterização da MO e da remoção de COT por coagulação em águas naturais.

Tabela 3.1. Caracterização da matéria orgânica natural e remoção de Carbono Orgânico Total em radiação UV específica para águas de abastecimento brutas.

Absorbância específica de UV	Composição	Efeitos	Remoção de COT pela Coagulação
> 4	<ul style="list-style-type: none"> Alta fração de matéria húmica Caráter aromático e hidrofóbico Alta massa molecular (MM) 	<ul style="list-style-type: none"> Alta absorbância de UV Alta demanda de oxidantes e cloro 	60 – 80%
2 – 4	<ul style="list-style-type: none"> Mistura de matéria húmica e não-húmica aquática Mistura de caráter aromático e alifático Mistura de alto e baixo PM 	<ul style="list-style-type: none"> Média absorbância de UV Média demanda de oxidantes e cloro 	<40 – 60%
< 2	<ul style="list-style-type: none"> Alta fração de matéria não-húmica Alto caráter alifático e baixo caráter hidrofóbico Baixo PM 	<ul style="list-style-type: none"> Baixa absorbância de UV Baixa demanda de oxidantes e cloro 	<20 – 40%

Fonte: (Awwa, 2011)

Assim como na remoção do material particulado, a coagulação e a floculação podem ser formas eficazes para remover uma fração significativa da MO natural. Ressaltando que a dosagem necessária para a remoção eficaz MO é tipicamente maior do que a necessária para a remoção de partículas (turbidez).

3.4 Águas Residuárias e Tratamento Biológico de Lodos Ativados

As águas residuárias são normalmente caracterizadas por apresentarem elevada carga orgânica, sólidos em suspensão, sólidos sedimentáveis, nitrogênio, fósforo e alta concentração de microrganismos patogênicos. A Tabela 3.2 apresenta esses parâmetros dentro de níveis fraco, médio e forte, sendo estes um padrão comparativo dentro do estudo de tratamento de águas residuárias e de abastecimento.

Tabela 3.2. Principais parâmetros de caracterização das águas residuárias e suas medidas nos níveis fraco, médio e forte.

Parâmetro	Forte	Médio	Fraco
DBO ₅ (mg/L)	400	220	110
DQO (mg/L)	1000	500	250
Carbono orgânico total (mg/L)	290	260	80
Nitrogênio orgânico (mg/L)	35	15	08
Fósforo total (mg/L)	15	08	04
Sólidos totais (mg/L)	1200	720	350
Sólidos dissolvidos (mg/L)	850	500	05
Sólidos sedimentáveis (mg/L)	20	10	-
Bactérias totais (/100mL)	-	$10^9 - 10^{10}$	-
Coliformes totais (NMP/100mL)	-	$10^7 - 10^8$	

Fonte: Metcalf & Eddy (1991)

Os objetivos do tratamento biológico de águas residuárias são: 1) transformar os constituintes biodegradáveis, dissolvidos ou particulados, em produtos finais dentro dos parâmetros regulamentados; 2) a captura pelos microrganismos de sólidos em suspensão e sólidos coloidais não sedimentáveis e sua incorporação em flocos ou bioflocos; 3) transformar ou remover nutrientes como nitrogênio e fósforo e; 4) no caso de efluentes industriais, remover ou reduzir a concentração de substâncias tóxicas, além dos compostos orgânicos e inorgânicos. Para atingir esses objetivos,

microrganismos são utilizados para oxidar os compostos orgânicos dissolvidos ou particulados em produtos mais simples (Metcalf e Eddy, 1991). Os principais métodos de tratamento de esgoto e suas eficiências na remoção de compostos orgânicos estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Métodos de tratamento de esgoto e respectivos valores de remoção de compostos orgânicos (DBO).

Tratamentos	Remoção DBO (%)
Tratamento primário	25 – 50%
Tratamento físico-químico	50 – 60%
Lodo Ativado	90 – 95%
Lagoa Aerada	90 – 95%
Lagoa Facultativa	80 – 85%
Filtro biológico percoladora	80 – 90%

Fonte: baseada em Von Aperling (2003) e Hespanhol (1986)

O tratamento de lodo ativado é basicamente constituído por um reator onde os microrganismos responsáveis pelo tratamento são mantidos em suspensão e recebendo aeração constante, um tanque de sedimentação para separação líquido-sólido e um sistema de reciclagem, que retorna os sólidos sedimentados para dentro do reator (Metcalf e Eddy, 1991). O esquema simplificado de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) com base no tratamento biológico de lodo ativado pode ser visto na Figura 3.5.

Figura 3.5. Conformação típica do Tratamento Biológico com Processo de Lodos Ativos.

Fonte: baseado em (Metcalf e Eddy, 1991).

3.4.1 Efluente do Tratamento Biológico: caracterização

Os compostos orgânicos nas águas residuárias são convertidos pelos microrganismos em biomassa, dióxido de carbono, água, bioprodutos orgânicos e compostos orgânicos proveniente do metabolismo (Dignac *et al.*, 2000) formando o efluente do tratamento biológico (ETB). Este efluente é uma complexa matriz contendo uma variedade de compostos orgânicos solúveis, incluindo substratos afluentes biodegradáveis, não biodegradáveis ou lentamente biodegradáveis, além de produtos intermediários e finais da degradação do substrato (Guo *et al.*, 2011). Compostos orgânicos complexos formados durante as reações entre materiais orgânicos afluentes, intermediários e finais, e produtos microbianos solúveis (PMS) também são encontrados (Barker e Stuckey, 1999).

Em uma análise mais específica, o ETB é constituído de 1) compostos orgânicos chamados matéria natural refratária, proveniente da água potável; 2) traços de compostos orgânicos sintéticos, gerados durante o uso doméstico da água; 3) produtos provenientes da desinfecção no tratamento de água e, 4) PMS derivados do tratamentos biológico de esgoto (Guo *et al.*, 2011).

O termo Produtos Microbianos Solúveis (PMS) tem sido adotado para definir, pela perspectiva da engenharia, a variedade de compostos orgânicos que são liberados em solução através do metabolismo do substrato do tratamento do esgoto e da morte dos organismos formadores da biomassa (enfraquecimento da biomassa) (Barker e Stuckey, 1999).

A existência de produtos microbianos residuais produzidos por culturas microbianas envolvidas no tratamento de águas residuais foi demonstrada em 1961 por (Gaffney e Heukelekian, 1961). Desde então, muitos pesquisadores ((Chudoba, 1967), (Chudoba *et al.*, 1968a); (Chudoba *et al.*, 1968b); (Grady e Williams, 1975); (Daigger e Grady, 1977); (Baskir e Hansford, 1980); (Siber e Eckenfelder Jr, 1980); (Saunders e Dick, 1981); (Parkin, G.F. e Mccarty, P.L., 1981a); (Parkin e Mccarty, 1981b); (Gaudy Jr e Blahy, 1985); (Namkung e Rittmann, 1986); (Rittmann *et al.*, 1987); (Noguera *et al.*, 1994) e (Schiener *et al.*, 1998)) têm demonstrado que a maior parte

da matéria orgânica solúvel em efluentes de processos de biológico de tratamento é, na verdade, o PMS (Barker e Stuckey, 1999).

Pesquisadores ((Noguera *et al.*, 1994); (Kuo e Parkin, 1996); (Kuo *et al.*, 1996) e (Schiener *et al.*, 1998) mostraram que a parte solúvel do efluente possui material residual de origem microbiana, e não de substrato residual ou substratos intermediários (Barker *et al.*, 1999). Além disso, foi observado por esses e outros autores que os parâmetros de funcionamento da ETE de tratamento biológico (i.e. tempo de retenção dos sólidos) afetam a produção e o tipo de PMS presente no efluente ((Barker e Stuckey, 1999); (Guo *et al.*, 2011).

As características do efluente do tratamento de esgoto são de grande interesse para que a eficiência das estações de tratamento de esgoto e a qualidade de descarte do efluente sejam mensuradas (Jarusutthirak e Amy, 2007). Os resíduos orgânicos e suas concentrações no efluente do tratamento dependem das condições de operação da ETE. Ainda, é importante ressaltar que a presença dos produtos orgânicos no efluente (PMS) pode dificultar a purificação do mesmo (Rittmann *et al.*, 1987). O nível de compostos orgânicos residual presente no esgoto tratado deve estar dentro da concentração das águas naturais onde o esgoto tratado vai ser liberado (Dignac *et al.*, 2000), ou seja, deve estar dentro de parâmetros pré-definidos.

De uma maneira geral os compostos orgânicos residuais podem ser classificados, segundo Chudoba (1985b), em:

- compostos liberados pelos microrganismos através da sua interação com ambiente;
- compostos produzidos pelos microrganismos através do metabolismo do substrato e do crescimento bacteriano;
- compostos liberados pela lise e degradação dos microrganismos.

Dentro desta classificação geral, estes compostos podem ser fracionados e identificados de maneira mais detalhada. Um exemplo é a classificação dos compostos orgânicos como sugere Imai *et al.* (2002):

- 1) Ácidos hidrofóbicos;
- 2) Compostos neutros hidrofóbicos;

- 3) Bases hidrofóbicas;
- 4) Ácidos hidrofílicos;
- 5) Compostos neutros hidrofílicos;
- 6) Bases hidrofílicas.

O fracionamento das substâncias orgânicas em diferentes classes de diferentes tamanhos e biodegradabilidade é um método muito utilizado para a caracterização dos compostos orgânicos da água de esgoto ((Henze *et al.*, 1987) e (Dignac *et al.*, 2000).

Utilizando uma classificação semelhante, Chefetz *et al.* (2006) avaliaram as características da matéria orgânica dissolvida de efluentes de tratamento de esgoto e sua capacidade de adsorção de pesticidas, quando aplicados ao solo em duas estações de tratamento de efluentes em Israel: Netanya (lodos ativados) e Lachish (lagoas de oxidação). A matéria orgânica dissolvida foi separada em ácidos hidrofóbicos e compostos neutros hidrofóbicos.

Dentre os resultados encontrados, os autores apontam que na estação de Netanya (lodos ativados) a MO dissolvida era composta por 67% de frações hidrofóbicas, sendo que destas 60% era de ácidos hidrofóbicos. Na estação de Lachish as frações hidrofóbicas (ácidos e compostos neutros) representaram apenas 38% da matéria orgânica dissolvida. As frações de compostos neutros hidrofóbicos eram semelhantes nas duas estações, representando 8 a 9% da MO dissolvida. Os autores ainda afirmam que o tratamento de lodos ativados reduz com mais eficiência os compostos prontamente biodegradáveis (fração hidrofílica).

Métodos analíticos como Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Ultravioleta (UV) são os mais utilizados para a análise da presença de compostos orgânicos no afluente e efluente do tratamento de esgoto. A Tabela 3.4 traz alguns exemplos de estudos realizados com afluente e efluente do tratamento de esgoto utilizando estes parâmetros.

Tabela 3.4. Exemplos de estudos realizados utilizando diferentes parâmetros para medição dos compostos orgânicos do efluente.

PUBLICAÇÃO	PARÂMETRO UTILIZADO				
	DBO	DQO	COT	COD	UV
Chudoba, 1985		X			
Barker e Stuckey, 1999					
Dignac <i>et al.</i> , 2000		X	X		X
Imai <i>et al.</i> , 2002	X			X	X
Shon <i>et al.</i> , 2005		X	X		X
Jarusutthirak e Amy, 2007		X		X	X
Guo <i>et al.</i> , 2011				X	X

Em relação aos testes apresentados, pode-se destacar que as medidas de DBO e DQO possuem limitações. Segundo Metcalf e Eddy as limitações do teste de DBO são:

- 1) é necessária uma alta concentração de bactérias aclimatadas e ativas;
- 2) os efeitos dos organismos nitrificantes deve ser reduzido e as substâncias tóxicas pré-tratadas;
- 3) após o consumo dos compostos orgânicos, o teste perde sua validade estequiométrica;
- 4) o tempo para obtenção do resultado do teste é relativamente longo;
- 5) o tempo de 5 dias pode ou não corresponder ao ponto onde os compostos orgânicos solúveis são consumidos.

Já o método de DQO, também muito utilizado, tem sua limitação pelo fato de que mede o oxigênio, (i.e. compostos orgânicos) do afluente ou efluente estudado, que pode ser oxidado quimicamente e o teste depende da presença em grande quantidade do composto orgânico para se obter resultados confiáveis (Metcalf e Eddy, 1991).

Além destes parâmetros analíticos, a distribuição da massa molecular tem sido utilizada, através da separação das frações de compostos orgânicos do efluente através da cromatografia ou filtração em membranas (ultra- e nanofiltração), para a uma melhor caracterização dos componentes formadores do efluente do tratamento biológico, assim como para caracterização da MO em diferentes tipos de efluentes.

O papel da técnica de cromatografia é promover a separação dos componentes da mistura (i.e. compostos orgânicos do efluente) para permitir a sua identificação ou sua determinação quantitativa. Os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma fase estacionária e uma fase móvel. A identificação é baseada na comparação das características físico-químicas e no tempo de retenção de uma amostra desconhecida com os materiais de referência determinados sob condições experimentais idênticas (Ardrey, 2003).

Alguns autores já utilizaram a técnica de separação dos componentes por massa molecular através da cromatografia para melhor compreensão do efluente de tratamentos biológicos aeróbios.

Barker e Stuckey (1999) apresentam uma revisão sobre a caracterização, produção e implicação dos produtos microbianos solúveis no tratamento de águas residuárias. A revisão destaca alguns pontos importantes em relação ao uso da distribuição por massa molecular para caracterização dos compostos orgânicos de efluentes. Os autores afirmam que, como não existe um procedimento padronizado para a técnica, isso dificulta a comparação de resultados de diferentes estudos (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Resultados de massa molecular (MM), em porcentagem, encontrados utilizando ultrafiltração (UF) e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) para separação dos compostos orgânicos de efluente de tratamento de lodo ativado. “Parâmetro” indica o método utilizado para medição da carga orgânica.

PARÂMETRO	UF	SEC	MM	REFERÊNCIA
DQO		X	4 150 kDa: 25%, <1.2 4 kDa: 75%	(Zuckerman <i>et al.</i> , 1970)
COD	X		>1 kDa: 85%; < 1 kDa: 15%	(Levins, 1971)
COD		X	>1.8 kDa: 43%; 0.8-1.8 kDa: 30%; 0.165-0.8 kDa: 21%; <165 kDa: 6%	(Keller <i>et al.</i> , 1978)
COT		X	>1.8 kDa: 9%; 0.78-1.8 kDa: 17%; 330-780 kDa: 25%; 150-330 kDa:8%; 62-150 kDa: 7%; 26-62 kDa: 5%; <26 kDa: 18%	(Hart, 1980)
DQO		X	>1.8 kDa: 9%; 0.78-1.8 kDa: 16%; 340-780 kDa: 22%; 165-340 kDa: 7%; <165 kDa: 6%	(Parkin, G. F. e Mccarty, P. L., 1981a)
COT		X	>1.8 kDa: 10%; 0.78-1.8 kDa: 13%; 330-780 kDa: 20%; < 330 kDa:57%;	(Van Steenderen e Malherbe, 1982)
COT	X		<1 a >100 kDa	(Grady e Williams, 1975)

Fonte: adaptado de Barker e Stuckey (1999).

A distribuição da massa molecular dos compostos do efluente do tratamento biológico auxilia o entendimento do processo de remoção das partículas de diferentes tamanhos utilizando diferentes métodos de tratamento (Shon *et al.*, 2006).

Segundo Shon *et al.*, 2006, os compostos orgânicos do efluente podem ser agrupados em Carbono Orgânico Particulado (acima de 0,45 μm) e Carbono Orgânico Dissolvido (abaixo de 0,45 μm). A figura 3.6 mostra a separação dos compostos orgânicos presentes no efluente segundo essa classificação, indicando também o massa molecular referente a cada classificação.

Figura 3.6. Divisão por tamanho molecular dos compostos orgânicos do efluente do tratamento biológico de esgoto.

Fonte: adaptado de Shon *et al.* (2006).

Ainda com base nas observações de Shon *et al.* (2006), a Tabela 3.6, mostra as diferentes partes dos compostos orgânicos presentes no efluente (solúvel, coloidal, supracoloidal e sedimentável), sua DQO, COT e tamanho molecular.

Tabela 3.6. Classificação dos compostos orgânicos da água residuária, representação de DQO(%), COT(%) e massa molecular (μm).

Classificação				
	Solúvel	Coloidal	Supracoloidal	Sedimentável
Tamanho Molecular (μm)	<0,08	0,08 – 1,0	1,0 - 100	>100
DQO (% do total)	25	15	26	34
COT (% do total)	31	14	24	31

Fonte: adaptada de Shon *et al.* (2006) e Levine *et al.* (1985).

Dignac *et al.* (2000) investigaram a transformação dos compostos orgânicos presentes no efluente durante o tratamento de lodo ativado. Os autores utilizaram a distribuição molecular através de cromatografia para detectar as mudanças na presença de proteínas, ácidos graxos, açúcares, aminoácidos e compostos fenólicos. Em seus resultados os autores discutem a remoção aparente dos compostos orgânicos. De acordo com modelos de remoção dos compostos orgânicos (Henze *et al.*, 1987) a concentração de uma molécula medida na água tratada é a combinação da concentração residual da molécula parcialmente removida pelo tratamento biológico mais a concentração da molécula que se formou durante o tratamento (Dignac *et al.*, 2000). Isto é, apesar de a remoção dos compostos orgânicos pelo tratamento biológico, medida em COT, observada pelos autores, ter sido de 88%, a remoção aparente em COT foi de 93%. Os autores afirmam que os grupos de biopolímeros não foram reduzidos de maneira igual após o tratamento biológico e que a composição da MO depois do tratamento era diferente da composição da MO que entrava no tanque de aeração. Afirma também que a fração de MO que não foi identificada por técnicas moleculares aumentou bastante após o tratamento biológico, sendo a fração caracterizada no afluente do tratamento (esgoto) 41% e no efluente secundário do tratamento biológico apenas 22%. Dignac *et al.* (2000) apontam que muitas substâncias não puderam ser caracterizadas após o tratamento do esgoto devido à possível transformação de compostos biodegradáveis e relativamente bem caracterizado no afluente do

tratamento para materiais químicos e biológicos recalcitrantes, formados durante a degradação do tratamento, presentes no efluente.

Imai *et al.* (2002) utilizaram resinas adsorventes para fracionar a MO de estações de tratamento de esgoto domésticos em seis classes: substâncias húmicas aquáticas, bases hidrofóbicas, hidrofóbicos neutros, ácidos hidrofílicos, bases hidrofílicas, e hidrofílicos neutros, comparando os resultados desta separação com absorção UV e distribuição de massa molecular. Os autores afirmam que a distribuição das frações de matéria orgânica no efluente do tratamento depende muito do tipo de água residuária e do tipo de tratamento empregado. Entre os resultados apresentados, os autores afirmam que em todos os efluentes estudados as substâncias húmicas aquáticas e ácidos hidrofóbicos representavam 55% da MO dissolvida e da DQO. Em relação à distribuição da massa molecular, as amostras ficaram entre 380 a 830 g.mol⁻¹.

Dentre os trabalhos citados anteriormente podemos destacar também o trabalho de Jarusutthirak e Amy (2007), no qual os autores investigam a formação de PMS durante a degradação biológica de compostos orgânicos em reatores de tratamento biológico sequencial em batelada, em escala de laboratorial, utilizando cromatografia em fase líquida (HPLC) para separação dos diferentes tamanhos de partículas. Em relação à distribuição da massa molecular, os autores afirmam que os compostos de menor massa molecular eram mais facilmente biodegradáveis, em quanto os de maior massa molecular possuíam características mais refratárias. No efluente do tratamento o PMS continha 30-50% de compostos de baixo massa molecular e 25-45% de compostos com alta massa molecular.

Outros autores também estudaram diferentes tipos de efluentes, domésticos e industriais, e a mudança na composição da MO após tratamento biológico aeróbio utilizando a análise da distribuição de massa molecular e identificação de diferentes classes de compostos por esta metodologia ((Leiviskä *et al.*, 2008; Wang e Wu, 2009); (Worms *et al.*, 2010) e (Guo *et al.*, 2011)). Todos os trabalhos apontam as mudanças na composição da MO dissolvida e na distribuição dos massas moleculares no afluente e efluente do tratamento biológico, mostrando assim, que a metodologia aplicada permite uma visualização mais precisa da composição destes efluentes.

Embora as ETE sejam primariamente projetadas e operadas para garantirem uma elevada eficiência na remoção de compostos orgânicos biodegradáveis, uma fração destes, como citado acima, ainda permanece na fase líquida do efluente, podendo-se citar compostos produzidos pelos microrganismos durante a interação com o substrato e compostos liberados pela lise e degradação dos microrganismos.

Considerando que a maioria das ETE implantadas no Brasil e no mundo efetua o lançamento de seus efluentes em corpos receptores, pode-se considerar como aceitável a remoção de carga orgânica na ordem de 90 a 95% avaliada pelos parâmetros de DBO e DQO.

No entanto, como algumas ETE possuem implantação de sistema de reúso para fins diversos, tem sido necessária a implantação de sistemas complementares de tratamento, como a coagulação química seguida de floculação, filtração em meio granular, adsorção e oxidação química.

Desta forma, como a concentração de compostos orgânicos no efluente tratado por processo biológico de tratamento é bastante reduzida, a avaliação dos processos complementares de tratamento na composição físico-química do efluente final é comprometida quando são empregadas as técnicas analíticas mais usuais, podendo-se citar os parâmetros de DBO e DQO.

Tomando conhecimento destas condições e da exploração de resultados de estudos a nível molecular, como os apresentados nos trabalhos previamente citados, fica clara a limitação dos resultados fornecidos pelos testes de DBO e DQO após o efluente secundário ter recebido pós-tratamento, isto é, tendo eliminado, a maioria dos compostos orgânicos restantes no mesmo. Sendo assim, o uso de técnicas mais precisas, como a distribuição da massa molecular e caracterização das substâncias residuais podem ser de grande uso para as novas finalidades do efluente do tratamento biológico (i.e. reúso).

3.5 Descarte e Reúso do Efluente do Tratamento Biológico

Como citado anteriormente, a forma mais comum de descarte do efluente do tratamento de esgoto é a disposição em corpos d'água como rios, lagos, estuários ou no oceano.

O reúso do efluente do tratamento de esgoto tem sido visto como uma estratégia essencial para minimizar o consumo de água potável para fins menos nobres, como lavagens de vias públicas, uso industrial, etc. Apesar do tratamento secundário do esgoto permitir sua disposição no ambiente, não permite que o efluente possa ser utilizado para reúso (Shon *et al.*, 2005), onde se requer baixa concentração de sólidos solúveis totais (SST), turbidez e características microbiológicas, não interferindo nos padrões da saúde pública.

Segundo o *Water Reuse Guidelines* (2004) levantamentos sobre o reúso da água concluem que os melhores projetos de reúso, em termos de viabilidade econômica e aceitação pública, são aqueles que substituem o uso da água potável pela água de reúso para irrigação, limpeza pública, descargas de sanitários e uso industrial (Lazarova (2001) e Mantovani (2001)).

O reúso da água pode ser dividido em sete categorias (Metcalf e Eddy, 1991):

- 1) reúso na agricultura, visando a irrigação;
- 2) irrigação de parques e praças públicas;
- 3) resfriamento de máquinas na indústria e na construção civil;
- 4) recarga de lençóis subterrâneos de água;
- 5) criação de lagoas e riachos recreacionais e decorativos em parques e praças municipais;
- 6) utilização em casos de incêndio, ar-condicionado, descarga doméstica;
- 7) reúso potável da água tratada.

Apesar das vantagens econômicas e ecológicas associadas ao reúso do efluente do tratamento de esgoto, a maior preocupação no reúso é a implicação na saúde pública. Ainda segundo *Water Reuse Guidelines* (2004), o ponto de partida para os projetos de reúso é assegurar a segurança e adequação aos parâmetros de saúde

pública. Por essa razão, os parâmetros microbiológicos têm recebido atenção na regulamentação do reúso da água.

O tratamento convencional do esgoto não remove todos os contaminantes e descobertas indicam que traços de componentes químicos no efluente podem impactar peixes mesmo numa concentração da ordem de nanogramas por litro ((Bevans *et al.*, 1996); (Kramer *et al.*, 1998); (Renner, 1998); (Jobling *et al.*, 2002); (Snyder *et al.*, 2004a) e (Parrott e Blunt, 2005). A presença dessas substâncias, acrescida de moléculas orgânicas artificiais, aumentou a preocupação com os parâmetros do tratamento de esgoto, pois muitas delas não podem ser decompostas biologicamente (Shon *et al.*, 2006).

Visando o descarte de um efluente dentro dos parâmetros precisos e o possível reúso do efluente do tratamento biológico, o efluente secundário do tratamento biológico tem recebido pós-tratamentos visando a remoção dos compostos orgânicos solúveis. Tratamentos como coagulação/floculação, adsorção e tratamento com membranas têm sido testados para remoção dos principais grupos de compostos orgânicos no efluente do tratamento biológico (Shon *et al.*, 2006).

A Tabela 3.7 mostra alguns dos principais tipos de tratamento utilizados na remoção dos compostos orgânicos do efluente de tratamento biológico e suas capacidades na remoção de DQO e o tamanho molecular que cada tratamento consegue alcançar.

Tabela 3.7. Principais tipos de processos para remoção de compostos orgânicos do efluente do tratamento biológico e suas capacidades de remoção.

Tipo de Tratamento	Remoção DQO (%)	Tamanho Molecular (μm)
Floculação (FeCl_3)	30-60%	10^{-1} - 10^1
Adsorção (Carvão Ativado)	~ 95%	10^{-4} - 10^{-1}
Membranas Ultrafiltração	~ 40-60%	10^{-3} - 10
Nanofiltração	~ 80%	10^{-4} - 10^{-1}

Fonte: adaptado de Shon *et al.* (2006).

Para que o efluente possa ser reutilizado com segurança, um tratamento terciário (pós-tratamento) deve ser efetuado.

Segundo Koning *et al.* (2008), as exigências em relação à qualidade da água a ser reutilizada podem ser divididas em grupos:

- relacionadas à saúde pública, isto é, contaminação com microrganismos;
- relacionadas a aspectos funcionais, por exemplo, o entupimento de membranas;
- relacionadas à aceitação dos usuários.

Os autores ainda discutem alguns tipos de tratamento terciário que podem ser aplicados ao efluente secundário para seu reúso. A combinação de processos de filtração com processos de desinfecção mostrou resultados satisfatórios de redução de matéria orgânica e patógenos. A Tabela 3.8 mostra os resultados obtidos pelos processos de filtração testados.

Tabela 3.8. Eficiência de remoção dos diferentes tratamentos de filtração testados: FP – Filtro Biológico Percolador; FA – Filtro de Areia; CF – Coagulação/Filtração.

Parâmetro	Unidade	Processo de Filtração		
		FP	FA	CF
SS	%	64,2	42,1	42,4
Turbidez	%	95,3	43,9	67,7
DQO	%	36,9	12,5	11,7
DBO	%	100	36,3	100
COT	%	46,2	11,0	24,8
Coliformes fecais	Ulog/100mL	2,19	0,29	0,66
Bacteriófagos	Ulog/100mL	3,30	0,12	0,10

Fonte: adaptado de Koning *et al.* (2008).

Neste estudo os autores afirmam que o processo de FP é o mais eficiente no aspecto geral da remoção, dado que é um processo que já prevê a diminuição de microrganismos. Em relação aos processos de desinfecção, o processo de ozônio é o mais eficiente.

Meneses *et al.* (2010), em um estudo com pós-tratamento em efluente secundário, avaliaram diferentes formas de tratamento baseada na desinfecção com ozônio. Além de avaliar o impacto ambiental das formas de tratamento e do reúso do efluente final, compararam o impacto ambiental deste tratamento com o tratamento convencional de água. Os autores concluíram que os impactos ambientais causados pelo tratamento quando se utiliza ozônio seguido de UV para desinfecção e pelo tratamento convencional (tratamentos físico-químicos) de água são muito semelhantes.

Meneses *et al.* (2010) ainda afirmam que a substituição da água dessalinizada ou potável pela água reciclada (efluente com tratamento terciário) deve ser considerada principalmente em áreas com estresse hídrico, ou seja, áreas que sofrem com a falta de fontes de água em certas estações. Afirmam, ainda, que o tratamento com ozônio é eficaz, porém, possui um alto custo, e que o tratamento utilizado como terciário

deve ser escolhido com base no impacto ambiental, na economia, características tecnológicas e condições do local onde será aplicado.

Os limites de descarte do efluente tendem a ser cada vez mais restritivos, o que torna necessária a remoção de componentes como pesticidas, produtos farmacêuticos, etc., e é necessária a inovação dos processos de tratamento (Koning *et al.*, 2008). Em relação à caracterização do efluente terciário, ou pós-tratado, alguns trabalhos já estudaram a composição orgânica e a distribuição da massa molecular.

Manka e Rebhun (1982) estudaram o efluente secundário de um pós-tratamento com lagoa de oxidação e clarificação e polimento com cal. Para separação das diferentes frações de tamanhos moleculares utilizaram ultrafiltração. Em seus resultados os autores afirmam que no efluente secundário puderam identificar 100% dos constituintes orgânicos, enquanto no pós-tratado da lagoa de oxidação, apenas 82% após clarificação com cal e 68% após o polimento final com cal. A maior remoção no clarificador foi no grupo dos ácidos húmicos. Em relação à distribuição da massa molecular, os autores afirmam que no efluente final (pós-tratado) ocorre uma remoção dos compostos de alta massa molecular, com aumento dos compostos de baixa massa molecular.

Shon *et al.* (2006) apresentam uma ótima revisão sobre o efluente secundário do tratamento biológico, sua composição e implicação desta nas inovações e novos parâmetros das estações de tratamento biológico. Os autores discutem resultados apresentados sobre remoção de matéria orgânica e outros compostos considerados importantes em relação à saúde pública (i.e. fármacos e hormônios) por diferentes tratamentos terciários (floculação, adsorção, biofiltração, troca de íons, oxidação avançada e tecnologia de membranas). Focando na remoção de compostos orgânicos por coagulação-floculação, os autores afirmam que, considerando a matéria orgânica em termos de COD, a floculação, junto à ultrafiltração, mostrou menor remoção quando comparada com os outros métodos avaliados (Figura 3.7). Isso sugere que a MO do efluente continha compostos orgânicos de menor massa molecular.

Figura 3.7. Remoção de COD por diferentes processos em efluentes do tratamento biológico de esgoto.

Fonte: adaptada de (Shon *et al.*, 2006).

Considerando a distribuição da massa molecular, a floculação removeu principalmente os compostos de alta massa molecular e não removeu a maioria dos compostos de baixa massa molecular (263 Da, 330 Da e 580 Da). O processo de adsorção removeu os compostos de menor massa molecular e a nanofiltração removeu praticamente todas as variações de PM do efluente (Shon *et al.*, 2006).

Tendo em vista as conclusões dos trabalhos citados e os pontos apresentados anteriormente, fica claro que o desenvolvimento de estudos e protocolos para o estudo da remoção de matéria orgânica do efluente do tratamento biológico de águas residuárias e a caracterização do efluente terciário são de extrema importância para o desenvolvimento de projetos mais refinados e seguros à saúde humana de reúso de água.

4 Metodologia

O Projeto de Pesquisa está inserido dentro da linha de pesquisa no Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da EPUSP intitulada “Processos Físico-químicos e sua Otimização em Engenharia Sanitária e Ambiental”.

Com o objetivo de permitir um melhor conhecimento dos principais mecanismos envolvidos nos processos de remoção de matéria orgânica em efluente secundário de tratamento biológico de esgotos sanitários por processos físico-químicos de precipitação química, o efluente secundário produzido pela ETE Jesus Netto, localizada no município de São Paulo, pertencente e operada pela Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), foi utilizado nos testes realizados no presente estudo.

4.1 ETE Jesus Netto

Inaugurada em 1935, a Estação Experimental de Tratamento de Esgotos do Ipiranga, hoje é mais conhecida como Estação Experimental de Tratamento de Esgotos Engenheiro João Pedro de Jesus Netto ou, simplesmente, ETE Jesus Netto. Localizada às margens do Rio Tamanduateí, possui uma área de 8.620m², recebe contribuição da bacia de esgotamento (Córrego Moinho Velho), com área de 2,5 km² e aproximadamente 5.000 ligações, tornando-a predominantemente doméstica e atendendo à uma população de 40.000 habitantes (Fonte: SABESP – Descritivo ETE Jesus Netto).

O Fluxograma (Figura 4.1) atual da ETE Jesus Netto é descrito da seguinte forma:

- Processo de Tratamento Preliminar (comum para os dois processos de tratamento);
- Processo de Tratamento Lodo Ativado;
- Processo de Tratamento Combinado;
- Processo de Tratamento Físico Químico (comum para os dois processos de tratamento);
- Armazenamento e Distribuição.

Figura 4.1. Fluxograma da ETE Jesus Netto. 1 - Entrada da ETE; 2 - Gradeamento; 3 - Caixa de Areia; 4 - Tanque de Distribuição; 5 - Decantador Primário; 6 - Tanque de Aeração; 7 - Decantador Secundário; 8 - Tanque de desinfecção e coagulação; 9 - R.A.F.A; 10 - Tanque de Pré-oxidação; 11 - Filtro Biológico 2; 12 - Filtro Biológico 1; 13 - Tanque de desinfecção e coagulação; 14 - Caixa de mistura de efluentes; 15 - Filtros Granulares; 16 - Filtros de Cartuchos; 17 - Reservatório de Água de Reúso.

A. Processo de Tratamento Preliminar

Composto pelas unidades de tratamento denominadas por grade grosseira, mecanizada e caixa de areia. Essas unidades de tratamento são responsáveis pela remoção dos sólidos grosseiros em suspensão e materiais abrasivos presentes nas águas residuárias, evitando a obstrução e desgastes das tubulações e equipamentos (Figura 4.2 A e B e Figura 4.3). Os materiais retirados do efluente durante o tratamento preliminar, denominados por material gradeado e areia, são posteriormente encaminhados para aterro sanitário.

Figura 4.2 (A) - Tratamento preliminar – gradeamento grosseiro

Figura 4.2 (B) - Tratamento preliminar – grade mecanizada.

Figura 4.3. Caixa de areia

Em seguida o efluente do tratamento preliminar passa pela medição de vazão (medidor tipo Calha Parshall e Ultra-sônico), e é encaminhado para os processos de tratamento lodo ativado e combinado (Figura 4.4).

Figura 4.4. Visão da Calha Parshall.

B. Processo de Tratamento Lodo Ativado

Classificado como processo de tratamento de nível secundário, com capacidade nominal de 30 litros por segundo, é composto pelas unidades de tratamento denominadas por:

- 01 decantador primário com 253 m³ (Figura 4.5)
- 03 tanques de aeração com 209 m³ cada (Figura 4.6)
- 01 decantador secundário com 217 m³ (Figura 4.7)

Figura 4.5. Vista do decantador primário.

Figura 4.6 Tanques de aeração.

Figura 4.7. Decantador secundário.

Figura 4.8. Ponto de Coleta do Efluente Secundário – saída do decantador secundário.

C. Processo de Tratamento Combinado

O processo de tratamento combinado da ETE Jesus Netto surgiu da necessidade de complementar a produção de água de reúso, que anteriormente era apenas do processo lodo ativado, e é composto por:

- 01 R.A.F.A - Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente;
- 01 tanque de pré-oxidação ou tanque Híbrido;
- 02 filtros biológicos operados em série.

D. Processo de Tratamento Físico Químico

Composto por Tanques de Desinfecção/Coagulação (Figura 4.9) e Sistema de Filtração Pressurizado.

Figura 4.9. Tanque de desinfecção.

E. Armazenamento e Distribuição

Os reservatórios para a água de reúso totalizam 1.600 m³, dando uma autonomia média de bombeamento de treze horas, o que permite a realização de intervenções preventivas ou corretivas no sistema sem comprometer a distribuição da água de reúso.

4.2 Realização dos Ensaios Experimentais

As coletas foram realizadas em 1 (um) ponto amostral da ETE Jesus Netto (saída do decantador secundário), compreendendo um total de 10 coletas realizadas ao longo do período de estudo. O efluente secundário da ETE JN foi coletado e disposto em bombonas com capacidade de 10 litros cada, sendo coletados volumes mínimos de 120 litros por amostragem. Imediatamente após a sua coleta, estes foram conduzidos ao Laboratório de Saneamento Prof. Lucas Nogueira Garcez para a sua caracterização físico-química.

A avaliação dos parâmetros físico-químicos compreendeu medidas de turbidez (NTU), alcalinidade (mg CaCO₃/L), carbono orgânico dissolvido (mg/L), potencial Zeta, demandas química e bioquímica de oxigênio (total e solúvel) (mg/L), e concentrações de fósforo total, solúvel e hidrolisável e ortofosfato (mg/L). Dentre as amostras, apenas algumas foram selecionadas para análise por *jar-test* e cromatografia. As análises foram efetuadas de acordo com APHA (2005).

Foram realizados ensaios em escala de *jar-test*, método utilizado para a determinação das dosagens ótimas dos coagulantes a serem empregados no tratamento de águas e efluentes e para estudos de concepção de ETA e ETE. O equipamento (Nova Ética®) é composto por seis pás anexadas a um sistema de rotação e 6 jarros com capacidade para 2 litros. O equipamento empregado na condução dos ensaios experimentais está apresentado na Figura 4.10.

Figura 4.10. Equipamento de *jar-test* utilizado na execução dos ensaios experimentais.

Os coagulantes empregados foram cloreto férrico, sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio (PAC). As concentração dos coagulantes nos ensaios experimentais variaram de 20 a 50 mg Fe^{+3}/L ou mg Al^{+3}/L e o pH de coagulação foi variado entre 5 e 8.

Em cada ensaio de *jar-test* manteve-se fixa a dosagem de coagulante, sendo o pH de coagulação variado em cada um dos jarros, para que a sua faixa ótima de atuação nos mecanismos de remoção de carga orgânica fosse determinada.

Dado que a otimização dos parâmetros operacionais mistura rápida, mistura lenta e sedimentação não era pretendida, estes foram mantidos constantes ao longo de todos os ensaios de precipitação química por *jar-test*. Os valores de gradiente de velocidade, tempos de mistura rápida, de mistura lenta e de sedimentação adotados na execução dos ensaios experimentais foram de acordo com o design típico dos reatores utilizados nas estações de tratamento de água (AWWA, 2011) e estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros operacionais de execução dos ensaios de *jar-test*.

Operação	Rotação (rpm)	Tempo (segundos e minutos)
Coagulação (mistura rápida) Gradiente de velocidade (s^{-1})	150	30"
Floculação (mistura lenta) Gradiente de velocidade (s^{-1})	25	15'
Tempo de sedimentação	0	5'

As soluções de produtos químicos utilizados na condução dos ensaios foram preparadas diariamente e sempre anteriormente à sua execução. As soluções de coagulante empregados foram preparadas com uma concentração de Fe^{+3} ou Al^{+3} de 2,0 g/L, sempre utilizando como solução-estoque uma solução de coagulante comercial. Os coagulantes utilizados foram: Cloreto férrico (Sigma Aldrich), Sulfato de alumínio (Sigma Aldrich) e PAC (Kemira Chemicals). O controle do pH de coagulação-floculação foi efetuado mediante a aplicação de volumes de NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M, sendo estes determinados em função da curva de titulação efetuada imediatamente antes da execução dos ensaios de *jar-test*.

4.3 Análise dos compostos orgânicos por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

O método utilizado para análise do perfil de compostos orgânicos por cromatografia líquida por exclusão de tamanho (SEC) com detecção por espectrometria de massas (MS) foi baseado no trabalho de Leiviskä *et al.* (2008). A distribuição dos compostos orgânicos por massa molecular foi determinada utilizando duas colunas cromatográficas por exclusão de tamanho: (i) coluna PolySep-GFC-P 2000 (com

fracionamento entre 100 – 10.000 Da) e (ii) coluna PolySep-GFC-P Linear (com fracionamento entre 1 – 10.000 kDa), ambas com 300 x 7,80 mm (Phenomenex) e acopladas à uma pré-coluna PolySep-GFC-P (35 x 7,80 mm, Phenomenex). Como padrões foram utilizados 7 padrões de Dextran com massas moleculares entre 180 e 43.500 Daltons (Dextran Standards Kit, Phenomenex). Como fase móvel utilizou-se o solvente grau HPLC acetonitrila (J.T. Baker) e água, na proporção de 1:1.

Entre as amostras obtidas pelos ensaios de *jar-test* realizados nos meses de amostragem, algumas foram selecionadas para análise por espectrometria de massas, a fim de avaliar a variação do PM dos compostos orgânicos e a eficiência da metodologia proposta. O critério de seleção das amostras foi baseado na remoção de COD. Para cada *jar-test* a melhor e a pior remoção de COD para cada coagulante, dentro de uma dada concentração aplicada, foram selecionadas. A

Tabela 4.2 mostra as 22 amostras selecionadas, sendo 12 da coleta de Novembro/2013 e 10 da coleta de Fevereiro/2014.

Tabela 4.2. Amostras selecionadas para análises por Espectrometria de Massas, e respectiva concentração de coagulante aplicada ao tratamento.

Coagulante	Concentração de coagulante	Novembro de 2013	Fevereiro de 2014
		Amostra	Amostra
FeCl ₃ .x H ₂ O	20 mg/L	A3	NA
		A1	NA
	30 mg/L	B1	B1
		B4	B4
	40 mg/L	NA	C1
		NA	C3
Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	20 mg/L	A4	A2
		A1	A1
	30 mg/L	B4	NA
		B2	NA
	40 mg/L	NA	C2
		NA	C1
PAC	20 mg/L	A2	NA
		A1	NA
	30 mg/L	B3	B1
		B2	B4

NA: Não analisada.

4.3.1 Análise dos compostos orgânicos por espectrometria de massas

Após a execução dos ensaios, amostras selecionadas eram encaminhadas para análise de LC-MS. Onde 1L de cada amostra foi transferido para tubos Falcon, liofilizado (Liofilizador Liotop L101, Liobras) e ressuspendido em 1 ml de solução acetonitrila:água (1:1). A amostra era então filtrada em membrana PVDF 0,45 µm (Millipore) e encaminhada para as análises de espectrometria.

As análises preliminares foram feitas por LC-MS em um espectrometro do tipo *ion trap* sem o emprego de colunas cromatográficas (FIA) para observar o perfil das amostras. Posteriormente, optou-se pelo emprego de um equipamento de alta resolução, espectrômetro de Massas do tipo Q-TOF, onde foram empregadas colunas cromatográficas de acordo com protocolo de Leiviskä *et al.* (2008).

4.3.1.1 Análises por LC-MS por FIA

As amostras foram analisadas por espectrometria de massas usando-se um equipamento do tipo *ion trap* (Esquire HCT, Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA) (Figura 4.11 e 4.12), equipado com uma fonte ESI, operada no modo positivo. As amostras foram acidificadas e alcalinizadas em metanol/água (ácido fórmico ou hidróxido de amônio) e introduzidas na fonte a 5 µL/min via uma bomba de infusão (Cole-Parmer, Vernon Hills, IL, USA). As análises foram conduzidas utilizando-se nitrogênio como nebulizador e gás secante e Hélio como gás de colisão. A voltagem do capilar foi mantida de acordo com o perfil de cada amostra.

Figura 4.11 . Análises por espectrometria de massas de alta resolução

Análises de alta resolução foram conduzidas em um espectrômetro de massas híbrido, contendo analisadores do tipo quadrupolo e tempo de voo (MicroQ-TOF – Bruker Daltonics) (Figura 4.12), equipado com uma fonte ESI (*electrospray*), operada no modo positivo e negativo. As amostras foram introduzidas no analisador da mesma forma como descrito no item anterior. Nitrogênio foi utilizado como nebulizador e gás de colisão. Parâmetros como voltagem do capilar, voltagem do *skimmer*, do hexapolo, deflector, entre outros, foram ajustados de acordo com o perfil das amostras. A calibração da acurácia de massa foi obtida utilizando-se uma solução de trifluoroacetato de sódio como padrão interno.

Figura 4.12. Espectrômetro de massas híbrido (MicroQ-TOF)

Os resultados obtidos pela cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e pelas análises por espectrometria de massas foram utilizados de forma complementar para avaliar a remoção das MO do efluente secundário e o desempenho dos diferentes parâmetros de coagulação utilizados.

5 Resultados e Discussão

O presente estudo propôs a avaliação dos efeitos da coagulação química utilizando sais de ferro e alumínio para remoção de compostos orgânicos no efluente secundário do Tratamento de Lodos Ativados da ETE Jesus Netto. Os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos realizadas para as 10 amostras coletadas de efluente secundário estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Coletas de efluente secundário realizadas na ETE Jesus Netto e caracterização físico-química e biológica do mesmo. (*) representam análises não realizadas por problemas técnicos ou perdas.

Coleta	pH	Turbidez	PZ (mV)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	COD (mg C/L)	DBO Total (mg O/L)	DQO Total (mg O/L)
fev/13	5,5	5,5	-18,4	33,0	4,2	2,0	20,0
mar/13	6,7	5,8	-17,0	37,4	8,5	1,7	20,0
mai/13	6,9	2,6	-17,2	18,1	5,9	3,4	18,0
jun/13	7,0	1,5	-13,7	25,5	6,0	2,7	64,0
ago/13	7,1	7,5	-8,5	168,7	5,5	0,6	51,2
set/13	6,6	1,4	*	112,5	4,2	3,8	4,4
nov/13	7,0	5,3	*	152,5	6,0	6,3	26,8
fev/14	6,5	3,3	-10,1	52,5	5,4	0,7	25,2
mai/14	7,1	3,1	*	104,5	6,0	*	29,6
abr/15	6,9	5,0	-15,0	81,3	4,5	*	*

5.1 Remoção de Carbono Orgânico

Baseando-se na análise de COD, as melhores remoções de MO de cada coagulante, e seus respectivos o Potencial Zeta e pH de coagulação, para cada coleta realizada estão apresentados nas Tabela 5.2, Tabela 5.3 e Tabela 5.4.

Importante ressaltar que, apesar dos coagulantes terem sido aplicados em todas as amostras coletadas em cada uma das dosagens determinadas na metodologia, apenas aquelas que apresentaram melhor remoção de COD serão apresentadas nesta seção.

Tabela 5.2. Amostras tratadas com Cloreto férrico no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.

Cloreto férrico				
Coleta	ppm	PZ Coagulação	pH	Remoção COD (%)
mai/13	30	6,9	4,5	45,0
ago/13	40	2,1	5,5	44,0
nov/13	40	-13,9	6,0	38,0
fev/14	50	0,5	5,5	35,0
mai/14	50	-12,7	7,0	45,0

Avaliando a remoção de carga orgânica no presente estudo, baseada na análise de COD, a melhor remoção (45% remoção) foi obtida com a aplicação de Cloreto férrico em dosagens de 30 e 50 mg/L, e pH 4,5 e 7,0 nas coletas de Maio/2013 e Maio/2014, respectivamente (Tabela 5.2).

Entre as amostras tratadas com o coagulante Sulfato de alumínio melhor remoção de carga orgânica, baseada na análise de COD, foi obtida com a aplicação de Sulfato de alumínio em dosagens de 40 e 20 mg/L, e pH 4,5 e 7,0 nas coletas de Nov/2013 e Maio/2014, respectivamente, nas quais uma remoção de 38% foi obtida (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Amostras tratadas com Sulfato de alumínio no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.

Sulfato de alumínio				
Coleta	ppm	PZ Coagulação	pH	Remoção COD (%)
mai/13	40	2,4	5,5	35,0
ago/13	40	0,4	4,5	37,0
nov/13	40	-14,9	4,5	38,0
fev/14	50	9,5	5,5	33,0
mai/14	20	-12,9	7,0	38,0

Da mesma forma que para o sulfato de alumínio, uma remoção de carga orgânica de 38% foi obtida nas amostras tratadas com o coagulante PAC com dosagens de 20 e 50 mg/L, pH 5,5 e 7,5, na coleta de Mai/2014 (Tabela 5.4).

Tabela 5.4. Amostras tratadas com PAC no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.

PAC				
Coleta	ppm	PZ Coagulação	pH	Remoção COD (%)
mai/13	20	2,9	7,0	25,0
ago/13	50	3,2	5,5	31,0
nov/13	40 e 50	-6,7 e -1,7	6,0	31,0
fev/14	20 e 50	-13,9 e 3,4	5,5 e 7,5	32,0
mai/14	20 e 50	-12,87 e -2,5	5,5 e 7,5	38,0

A Tabela 5.5 apresenta um resumo das melhores remoções de COD para os 3 coagulantes testados.

Tabela 5.5. Amostras tratadas com PAC no processo de coagulação-floculação, e suas respectivas características pós-tratamento.

Coleta/Coagulante	FeCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	PAC
mai/13	45,0	35,0	25,0
ago/13	Remoção COD (%)	44,0	31,0
nov/13		38,0	31,0
fev/14		35,0	32,0
mai/14		45,0	38,0

Os resultados obtidos no presente estudo podem ser comparados com os resultados obtidos por Amuda e Amoo (2007), Jarvis *et al.* (2012), Umar *et al.* (2016) para estudos de remoção de carga orgânica realizados com coagulação e floculação em diferentes tipos de água e efluentes.

Jarvis *et al.* (2012) realizaram um estudo comparativo entre coagulantes de sal de ferro, sal de alumínio e zircônio para remoção de matéria orgânica em água de reservatório utilizando-se experimentos de bancada e piloto. Os autores constataram que ao aumentar as doses dos coagulantes, aumentava-se a remoção do COD. No maior valor testado, 15 mg/L de coagulante, a remoção de COD foi de 85% e 76% para Fe e Al, respectivamente, sendo estas maiores do que as obtidas no presente estudo (45% e 38% para os sais de Fe e Al, respectivamente) (Figura 5.1).

Essa maior remoção no estudo de Jarvis *et al.* (2012) pode ser devido ao fato de que as águas de abastecimento contêm matéria orgânica não degradada, isto é, com maior massa molecular (ácidos húmicos, por exemplo) do que o efluente do tratamento secundário de Lodo Ativado, onde a matéria orgânica já foi previamente degradada pelos organismos existentes no tratamento. As teorias de coagulação afirmam que a ação dos coagulantes sobre as partículas em suspensão/coloidais é facilitada quando estas possuem um maior tamanho/massa molecular (Dignac *et al.*, 2000).

Figura 5.1. Remoção de COD com uso dos coagulantes cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC para as coletas de Maio/2013 e Maio/2014.

(Umar *et al.*, 2016) encontraram resultados similares ao presente estudo para cloreto férrico e sal de alumínio (46% e 40% de remoção, respectivamente), ambos com pH 5, utilizando um efluente de alta salinidade. Ainda corroborando com o presente estudo e com (Jarvis *et al.*, 2012), os autores afirmam que o sal de ferro resultou na melhor remoção de COD. De acordo com (Umar *et al.*, 2016) a melhor eficiência associada ao sal de ferro pode ser atribuída ao fato deste produzir flocos maiores, que proporcionam uma maior adsorção da matéria orgânica aos mesmos, principalmente aquela de Massa molecular intermediário. Ainda, essa eficiência pode ser atribuída à sua maior densidade de cargas quando comparada com a dos sais de alumínio.

Amuda e Amoo (2007) investigaram a remoção de carga orgânica utilizando FeCl_3 como coagulante no pré-tratamento de efluente de indústria de bebidas. Os autores utilizaram DQO como indicador de carga orgânica e constataram uma remoção de 73% desta com a aplicação de 300 mg/L FeCl_3 , e que a remoção da carga orgânica era proporcionalmente maior conforme aumentava-se a dosagem do sal de ferro, porém com uma dosagem limite, a partir da qual as partículas tornam-se estáveis novamente e a remoção de carga orgânica é prejudicada.

As diferenças entre os resultados publicados por outros autores quando comparados ao presente estudo devem-se ao fato de que características como a composição da matéria orgânica presente e a estabilidade (Potencial Zeta) da matéria orgânica na solução diferem tanto nas águas residuárias entre si quanto entre as águas residuárias e águas de abastecimento.

5.2 pH

Em relação ao pH de coagulação, os resultados obtidos no presente estudo, onde os pHs que apresentaram as melhores remoções de COD estavam entre ácidos e neutros (pH 4,5 a pH 7), mostraram-se semelhantes a estudos realizados por outros autores. Enquanto Jarvis *et al.* (2012) afirmam que as melhores remoções ocorreram em pH 4,5 a 5 para o Fe e pH 5 para o Al, Amuda e Amoo (2007) concluíram que o sal de ferro obteve um melhor resultado em pH 7. Umar *et al.* (2016) constataram tanto para o sal de Fe quanto de Al que a melhor eficiência de remoção foi em pH 5.

Jarvis *et al.* (2012) afirmam que as doses de coagulante para Fe e Al é minimizada em condições ácidas, dado que nessas condições as espécies hidrolisadas de maior carga destes coagulantes são predominantes, aumentando a neutralização das cargas negativas dos compostos orgânicos.

Isso pôde ser observado nos resultados das amostras de maio/2013 e maio/2014, ambas com remoção de 45% de COD, tratadas com sal de ferro, onde em pH 4,5 a dosagem foi de 30 mg/L e para o pH 7,0, a dosagem foi de 50 mg/L (Figura 5.2).

Figura 5.2. Gráficos de Remoção de COD (%) vs. pH para as coletas de maio/2013 e maio/2014 mostrando a aplicação das concentrações de cloreto férrico 30mg/L e 50 mg/L, respectivamente, e as diferentes faixas de pH testadas.

5.3 Concentração do Coagulante e a Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido

A aplicação dos coagulantes de sais de ferro e alumínio foi realizada em diferentes concentrações a fim de verificar se o aumento destas possui alguma relação com a redução ou aumento da porcentagem de remoção do COD. A Figura 5.3 mostra os gráficos com a média das remoções de COD de cada coagulante, nas concentrações testadas, para cada coleta realizada.

Figura 5.3. (Continua) Gráficos de remoção de COD vs. Concentração dos coagulantes utilizados (cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC).

Figura 5.3. (continuação) Gráficos de remoção de COD vs. Concentração dos coagulantes utilizados (cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC).

Avaliando os resultados, conclui-se que, em geral, a concentração dos coagulantes exerceu pouca influência sobre o aumento da remoção de COD. Entre as diferentes coletas realizadas, é possível observar que algumas mostram maior remoção de COD com o aumento do coagulante. (e.g. cloreto férrico coleta de maio/14).

No sal de ferro apesar de observar-se um aumento na remoção de COD proporcional ao aumento da remoção de COD, a diferença numérica (em termos de porcentagem) das médias de remoção de COD avaliadas, é muito baixa, sendo a maior delas na coleta de fev/14.

Nos sais de alumínio, sulfato de alumínio e PAC, essa proporcionalidade é observada para as concentrações de coagulante 20 mg/L, 30 mg/L e 40 mg/L. Os valores das médias de remoção de COD da concentração 50 mg/L são semelhantes ou iguais as médias da concentração 30 mg/L. Com exceção das amostras de ago/13 e fev/14 para o PAC.

A eficiência do processo de coagulação/floculação depende basicamente do tipo a taxa de interação entre o coagulante (Fe^{+3} e Al^{+3} , e seus produtos de hidrólise) e as

partículas coloidais e os compostos orgânicos dissolvidos agregados a elas, e da intensidade e força dessa ligação.

Licskó (1997) demonstrou que, em meios aquosos com baixa capacidade de tamponamento (baixa alcalinidade) os sais metálicos são hidrolisados em uma menor taxa, o aparecimento dos hidróxidos metálicos solúveis leva mais tempo e estes sobrevivem por períodos mais longos no meio aquoso, permitindo que estes sejam responsáveis pela desestabilização das partículas coloidais.

O processo de hidrólise pode seguir dois caminhos: (1) o hidróxido metálico solúvel adsorve as partículas coloidais, mudando sua carga superficial e permitindo a agregação das mesmas, seguida de sedimentação; ou (2) ocorre a agregação dos complexos solúveis (Al^{+3} e Fe^{+3}), tornando-os estáveis na solução aquosa. Estes podem formar ligações com as partículas sólidas do meio aquoso, também mudando seu potencial elétrico e promovendo a sedimentação.

5.4 Potencial Zeta e a Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido

Como citado anteriormente, o entendimento da estabilização eletrostática é fundamental para a compreensão da coagulação no tratamento de efluentes (Awwa, 2011). O sucesso da coagulação, e consequentemente da floculação, depende da correta utilização de coagulantes para reduzir ao máximo, de forma economicamente viável, a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais (Marques, 2016). Porém, a determinação da dosagem correta depende de inúmeros fatores, como características do coagulante utilizado, tipo de partículas coloidais em questão, qualidade da água, temperatura, entre outros (Crittenden *et al.*, 2012).

Tendo em vista a influência do coagulante no Potencial Zeta (PZ) das partículas do efluente secundário, o presente estudo avaliou o PZ antes e após a aplicação dos sais de ferro e alumínio. Os resultados obtidos indicaram que as melhores remoções de matéria orgânica (aqui mensurada através da análise de COD) não ocorreram necessariamente no PZ próximo à zero (neutralização das cargas). Por exemplo, na amostra tratada com Sulfato de alumínio 20 mg/L (pH 6,7), o PZ apresentado foi de

-15,6 mV e a remoção de COD foi 38%; em oposição, a amostra tratada com Sulfato de alumínio 20 mg/L (pH 6,8), o PZ apresentado foi -7,5 mV e a remoção de COD, 15%. Isso mostra que existem outros fatores que influenciam diretamente no sucesso da formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação (Marques, 2016).

Di Bernardo e Dantas (2005) citam que a coagulação efetiva pode ser obtida em valores de potencial zeta diferentes de zero. Crittenden *et al.* (2012) afirmam que suspensões completamente desestabilizadas tendem a formar flocos com menores dimensões fractais (mais complexos), uma vez que cada colisão tende a formar um floco. Quanto menor a dimensão fractal, maior a porosidade do floco, ou seja, mais difícil é sua sedimentação. Em suspensões menos desestabilizadas, são necessárias mais colisões forçadas para superar a repulsão das partículas coloidais. Flocos formados nessa situação tendem a ser mais densos e com geometria mais próxima à Euclidiana, favorecendo a remoção dos mesmos por sedimentação (Crittenden *et al.*, 2012).

Figura 5.4. Gráficos de Remoção de COD vs. Potencial Zeta referente aos coagulantes: Cloreto férrico, Sulfato de alumínio e PAC da coleta de Maio/2014. Os valores acima das barras de remoção representam o Potencial Zeta de coagulação de cada amostra.

Conforme pode ser observado na Figura 5.4, de forma geral, as variações do PZ apresentaram um padrão em relação à alteração do pH, ou seja, com o aumento do pH o PZ se torna mais negativo. Por exemplo, na amostra tratada com PAC 50 mg/L (pH 5,8), o PZ apresentado foi -2,5 mV e a remoção de COD foi 38,3% e na amostra tratada com PAC 50 mg/L (pH 7,3), o PZ apresentado foi de -2,9 mV e a remoção de COD, 26,7%.

Diversos autores apontam para a influência do pH na magnitude da dupla camada elétrica e, conseqüentemente, do potencial zeta ((Clark, 2009); (Crittenden *et al.*, 2012); (Jensen, 2003); (Di Bernardo e Dantas, 2005); (Letterman e Yiacoumi, 2011); (Stumm e Morgan, 1996); (Marques, 2016)). Em teoria, isso deveria representar uma menor remoção da matéria orgânica, pois esta estaria mais estável no meio aquoso, porém, isso não se aplica a todos os resultados observados. Na amostra tratada com cloreto férrico 50 mg/L (pH 6,5), por exemplo, o PZ apresentado foi -2,2 mV e a remoção de COD, 41,7%. Em contrapartida, na amostra tratada com o mesmo coagulante e em mesma concentração, porém com pH 6,8, o PZ apresentado foi -12,7 mV, com uma remoção de COD de 45%. A constatação de que a obtenção do ponto isoelétrico não é essencial para a formação de flocos e remoção dos mesmos por sedimentação, reforça as preocupações apresentadas por Letterman e Yiacoumi (2011), que questionam o uso do potencial zeta como parâmetro absoluto de controle de processos de separação sólido-líquido (Marques, 2016).

Ainda, pode-se inferir que esses resultados apontam para o fato que os diferentes tipo de PMS presentes no efluente secundário influenciam a eficiência do processo de coagulação-floculação na remoção da MO.

5.5 Distribuição da Massa molecular

Foram realizadas 2 análises para a avaliação das mudanças na distribuição da massa molecular das amostras selecionadas. Dentre as coletas realizadas, apenas algumas amostras foram selecionadas para as análises de Espectrometria de Massas (MS) por injeção direta em fluxo (FIA) e análise por LC-MS. Os resultados estão aqui representados pela amostra

Pela análise da Figura 5.5 pode-se observar uma redução na intensidade do sinal dos picos detectados – que diminui aproximadamente 2,5 vezes, ou seja, de $2,5 \times 10^4$ para $1,0 \times 10^4$. Além da menor intensidade, fica evidente uma redução nas massas dos picos observados, que diminuíram de aproximadamente 800 para 600 *m/z*. Outras massas aparecem no efluente pós-tratado em oposição à redução das massas aparentes no espectro do efluente secundário. A presença destes picos pode ser resultante de reações do coagulante com impurezas contidas no efluente, formando espécies hidrolisadas com carga positiva.

Figura 5.5. Espectros de massas representativos de amostras, coletadas em fevereiro de 2013 de (A) efluente secundário e (B) tratamento com cloreto férrico 30 mg/L (pH 5,0), obtidos por injeção direta fluxo (FIA).

É importante ressaltar que o princípio da espectrometria de massas baseia-se na detecção de íons de acordo com a sua razão massa/carga (m/z), sendo m a massa em u (unidades de massa atômica, chamada também de Dalton) e z , a carga formal. A essência da técnica envolve a geração de íons, que são depois detectados. Moléculas que não são passíveis de ionização, ou seja, sem carga, não são detectadas pelo equipamento. Isso significa que alguns complexos formados pela adição do coagulante, embora presentes podem não ser detectados pelo espectrômetro de massas. Além disso, é importante reiterar que as amostras são filtradas (em membranas de PVDF 0,45 μm) previamente à análise. Tal procedimento tem como objetivo evitar o entupimento das colunas, aumentando assim a sua vida útil. Logo, compostos maiores que 0,45 μm não são passíveis de análise nesta metodologia.

A cromatografia por exclusão promove uma distribuição seletiva e dinâmica das moléculas a serem separadas entre dois líquidos, a fase móvel presente dentro dos poros da fase estacionária e a fase móvel externa aos poros. A fase estacionária, insolúvel na fase móvel, é comumente um polímero ou um gel e apresenta poros de tamanhos bem controlados, que regulam a entrada e a saída das moléculas que podem permear parcialmente ou completamente dentro da fase estacionária, sem qualquer interação química. As moléculas que não têm penetração são excluídas e saem primeiro, agrupadas, da coluna, enquanto as que penetram completamente também saem junto no volume total da eluição. Somente as moléculas que penetram parcialmente são separadas (Figura 5.6).

Figura 5.6. Representação das moléculas permeando os poros da fase estacionária.

A passagem dos compostos pelas colunas de análise é feita baseada no tamanho molecular dos mesmos. Compostos de maior massa molecular (maior massa molecular) passam mais facilmente pela coluna, não sendo retidos pelos filtros internos (Tran *et al.*, 2015). Portanto, ao referirmos ao tempo de retenção, estamos afirmando que compostos que foram liberados antes de certo tempo possuem maior massa que compostos liberados após o referido tempo. Estes esclarecimentos são importantes para se delinear e compreender não só as limitações da técnica como a representação de cada resultado perante o estudo proposto.

Nas análises por SEC (LC-MS) fica mais evidente a remoção dos compostos orgânicos e a distribuição do PM no efluente e pós-tratados da ETE Jesus Netto. Através dos espectros de massas (Figura 5.7, Figura 5.8 e Figura 5.9) pode-se observar um padrão nos efluentes pós-tratados, independente do tratamento ter apresentado melhor ou pior remoção de COD.

Figura 5.7 (Continua) Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min)) do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com cloreto férrico (azul). Efluente coletado em novembro de 2013: (A) está representado o tratamento com melhor remoção de COD (amostra A3), (B), tratamento com a pior remoção (amostra A1), ambos tratados com cloreto férrico 20 mg/L. Em (C) e (D) estão representados os cromatogramas das amostras tratadas com cloreto férrico 30 mg/L, sendo o (C) a melhor (amostra B1), e (D) a pior remoção (amostra B4).

Figura 5.7. (continuação) Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min)) do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com cloreto férrico (azul). Efluente coletado em fevereiro de 2014: (E) está representado o tratamento com melhor remoção de COD (amostra A3), (F), tratamento com a pior remoção (amostra A1), ambos tratados com cloreto férrico 20 mg/L.

Entre as amostras tratadas pelo coagulante Cloreto férrico 20 mg/L podemos observar uma distribuição semelhante entre as amostras com melhor remoção de COD (30%) e pior remoção de COD (11,7%) (Figuras (A) e (B)).

Entre o efluente secundário e o efluente pós-tratado, em ambos os casos, pode-se notar que nas frações com tempo de detenção de 10 a 14 min o efluente secundário possui uma maior intensidade dos picos. Isto é, o tratamento com coagulante foi capaz de remover através do processo de coagulação-floculação uma parcela de componentes do efluente. A parcela com tempo de retenção entre 17 e 18 minutos apresenta um pico com maior intensidade no pós-tratado quando comparada com o efluente secundário (Figura 5.7 A e B).

Entre as amostras tratadas pelo coagulante cloreto férrico 30 mg/L (Figura 5.7 C, D, E e F) podemos observar uma distribuição com diferenças entre as amostras referentes à coleta de novembro de 2013 e fevereiro de 2014. Entre as amostras de (melhor e pior remoção de COD) de novembro de 2013 pode-se observar que a amostra com melhor remoção de COD (35%) apresentou uma formação de mais picos na região de retenção 16 – 18 min quando comparado com o pós-tratado de pior remoção de COD (28,3%) (B4), que possui um único pico de maior intensidade no tempo 18 minutos. Já entre as amostras da coleta realizada em fevereiro de 2014 observa-se uma distribuição semelhante entre as amostras com melhor remoção de COD (24,1%) (B1) e pior remoção de COD (1,9%) (B4).

Em relação à comparação entre o efluente secundário e o efluente pós-tratado, observa-se que, para as amostras de novembro de 2013, tratadas com 20 e 30 mg/L de cloreto férrico, pode-se notar que nas frações com tempo de retenção de 10 a 14 min o efluente secundário possui uma maior intensidade dos picos quando comparado ao pós-tratado, independente da amostra possuir melhor ou pior remoção de COD. Isto indica que o tratamento com coagulante foi capaz de remover através do processo de coagulação-floculação uma parcela de componentes do efluente. Entre as amostras da coleta de fevereiro de 2014, entre o efluente secundário e o efluente pós-tratado na amostra B1 (melhor remoção de COD), essa diferença também foi observada nas frações com tempo de retenção de 10 a 14 e de 17-18 min.

Figura 5.8. (Continua) Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min)) do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com sulfato de alumínio (azul). Efluente coletado em novembro de 2013: (A) está representado o tratamento com melhor remoção de COD (amostra A4), (B), tratamento com a pior remoção (amostra A1), ambos tratados com sulfato de alumínio 20 mg/L. Em (C) e (D) estão representados os cromatogramas das amostras tratadas com sulfato de alumínio 30 mg/L, sendo o (C) a melhor (amostra B4), e (D) a pior remoção (amostra B2).

Figura 5.8. (Continuação) Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min)) do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com cloreto férrico (azul). Efluente coletado em fevereiro de 2014: Em (E) está representado o tratamento com melhor remoção de COD (amostra A2), (F), tratamento com a pior remoção (amostra A1), ambos tratados com sulfato de alumínio 20 mg/L; Em (G) está representado o tratamento com melhor remoção de COD (amostra C2), (H), tratamento com a pior remoção (amostra C1), ambos tratados com sulfato de alumínio 40 mg/L.

Entre as amostras tratadas pelo coagulante Sulfato de alumínio 20 mg/L podemos observar, na coleta realizada em novembro de 2013, uma distribuição com diferenças entre as amostras com melhor remoção de COD (36,7%) (Figura 5.8 (A)) e pior remoção de COD (18,3%) (Figura 5.8 B). O efluente pós-tratado com a melhor remoção (A4) apresentou a formação de um único pico de maior intensidade no tempo 18 minutos quando comparado com o pós-tratado de pior remoção de COD (A1) que apresentou mais picos de menor intensidade na mesma região. Porém, nas amostras da coleta de fevereiro de 2014 tratadas pelo coagulante Sulfato de alumínio 20 mg/L esse padrão não é observado, isto é, nota-se uma distribuição semelhante entre as amostras com melhor remoção de COD (18,5%) (Figura 5.8 E) e pior remoção de COD (11,1%) (Figura 5.8 F).

Assim como observado para o coagulante Cloreto férrico, nas amostras de novembro de 2013, pode-se notar que nas frações com tempo de retenção de 10 a 14 min o efluente secundário possui uma maior intensidade dos picos. Isto é, o tratamento com coagulante foi capaz de remover através do processo de coagulação-floculação uma parcela de componentes do efluente.

Nas amostras de fevereiro de 2014, tratadas com Sulfato de alumínio 20 mg/L (A2 e A1) e 30 mg/L (C2 e C1), podemos observar que, entre os tempos de retenção de aproximadamente 10 a 14 min, ambos os efluentes, secundário e pós-tratado, possuem intensidade muito semelhante, independente da eficácia da remoção de COD. Isso que pode indicar que o coagulante não causou alteração na amostra. No tempo de retenção 12 a 15 min, o pós-tratado apresenta uma maior intensidade, sendo isso mais evidente na amostra A2 (Figura 5.8 E e F).

No efluente da coleta de fevereiro de 2014, pode-se destacar que entre o efluente secundário e o efluente pós-tratado nota-se na amostra A2 (melhor remoção) que a fração de retenção 10 min apresenta um pico maior para o pós-tratado, em quanto a amostra A1 (pior remoção) apresenta configuração inversa. No intervalo do tempo de retenção de 12 a 14 min, as amostras apresentam uma semelhança nas frações. Pode-se destacar ainda a parcela com tempo de retenção entre 17 e 18, que apresenta um pico com maior intensidade no pós-tratado quando comparada com o efluente secundário (Figura 5.8 E e F).

Figura 5.9. Cromatogramas representativos da distribuição da massa molecular (Intensidade ($\times 10^6$) vs. Tempo (min)) do efluente secundário (preto) e dos pós-tratados com PAC (azul). Efluente coletado em novembro de 2013: Em (A) está representado o tratamento com melhor remoção de COD (amostra B3), em (B), tratamento com a pior remoção (amostra B2), ambos tratados com PAC 30 mg/L. Efluente coletado em fevereiro de 2014: Em (C) está representado o tratamento com melhor remoção de COD (amostra B1), em (D), tratamento com a pior remoção (amostra B4), ambos tratados com PAC 30 mg/L.

Entre as amostras tratadas pelo coagulante PAC 30 mg/L podemos observar uma distribuição semelhante entre as amostras com melhor remoção de COD (25%) e pior remoção de COD (15%). Entre o efluente secundário e o efluente pós-tratado, em ambos os casos, pode-se notar que o efluente secundário apresenta uma maior intensidade na maior parte dos tempos de retenção apresentados. Na fração com tempo de retenção de 12 min na amostra B2 (Figura 5.8 B) o pós-tratado possui uma maior intensidade do pico. Porém, nos demais tempos de retenção pode-se notar uma redução na intensidade dos picos em ambas as amostras. Isto é, o tratamento com coagulante foi capaz de remover através do processo de coagulação-floculação algumas parcelas de componentes do efluente. Na parcela com tempo de retenção 18 minutos um pico com maior intensidade no pós-tratado quando comparada com o efluente secundário pode ser observado

Manka e Rebhun (1982), em um estudo sobre as mudanças da distribuição da massa molecular dos compostos orgânicos do efluente secundário de tratamento biológico antes e depois do tratamento avançado, concluíram que a maior parte dos compostos orgânicos formadores do efluente secundário era de alta massa molecular e que os principais componentes dessa fase eram, provavelmente, ácidos húmicos, proteínas e carboidratos. Ainda, o estudo constatou que existe um aumento dos compostos de menor massa molecular após o tratamento avançado (PM <500 kDa). Isso também foi observado nos resultados do presente estudo.

Wang e Wu (2009) afirmam que moléculas de menor PM (<10 kDa e 10-50 kDa) eram ausentes no efluente secundário, onde predominavam os PM 100-500 kDa e >500 kDa. Já no efluente do tratamento de lodo ativado convencional, a maior porcentagem de PM presente era 10-50 kDa. Isso indica que a MO de maior PM deve ter sido degradada pelos microrganismos do tratamento. No trabalho de Leiviskä *et al.* (2008) os autores afirmam que o Massa molecular dos compostos orgânicos presentes no efluente secundário é médio (<10KDa).

Yan *et al.* (2007) revelaram em seu estudo que a MO dissolvida com PM entre 3000 e 10000 Da pode ser eficientemente removida pelo processo de coagulação. Considerando os resultados observados no presente estudo, isso justifica as variações na distribuição do PM entre efluente secundário e efluente pós-tratado.

De acordo com Tran *et al.* (2015), essa compreensão mais profunda em relação à distribuição de PM da Matéria Orgânica dissolvida é crítica para a concepção e operação das estações de águas de abastecimento e de tratamento de efluentes. Os autores apontam que a avaliação através do uso de SEC colabora para estudos de tratabilidade, toxicidade em processo de tratamento de efluentes.

6 Conclusão

O presente estudo visou avaliar a remoção de compostos orgânicos no pós-tratamento de efluente secundário proveniente do tratamento de lodos ativados utilizando o processo de coagulação e floculação. Analisando os resultados obtidos, conclui-se que:

- em relação ao impacto da coagulação floculação podemos afirmar que este processo é eficaz na remoção da matéria orgânica residual do tratamento de lodos ativados:
 - as melhores remoções de matéria orgânica, mensuradas através da medida de carbono orgânico dissolvido foram: 45% para cloreto férrico, 38% para o sulfato de alumínio e 38% para o PAC.
 - entre os coagulantes avaliados, o sal de ferro possui a melhor eficiência na remoção de COD. Essa eficiência pode ser atribuída ao fato deste produzir flocos maiores, que proporcionam uma maior adsorção da matéria orgânica aos mesmos, principalmente aquela de Massa molecular intermediário e à sua maior densidade de cargas quando comparada com a dos sais de alumínio;
 - em relação à concentração dos coagulantes utilizados, conclui-se que, em geral, a concentração dos coagulantes exerceu pouca influência sobre o aumento da remoção de COD.
- em relação ao pH de coagulação, conclui-se que as melhores remoções ocorreram nos pHs ácidos ou neutros (pH4,5 a pH7,0). Os resultados corroboram

outros estudos que afirmam que condições ácidas favorecem a neutralização de cargas e melhor remoção da matéria orgânica;

- em relação ao PZ, conclui-se que as remoções de matéria orgânica podem ser eficientes em PZ diferentes de, ou próximos a, zero (neutralização das cargas).

- em relação à cromatografia por exclusão de tamanho podemos concluir que esta é capaz de detectar mudanças entre o efluente secundário e o efluente pós-tratado. Porém, a SEC não detectou uma diferença entre as melhores e piores remoções de COD.

- o presente estudo corrobora outros trabalhos que afirmam a importância do entendimento da distribuição do PM nos efluentes e a importância da técnica para o desenvolvimento de estudos de toxicidade de efluentes e concepção de ETE.

A eficiência do processo de coagulação/floculação depende de inúmeros fatores, entre eles a característica específica do efluente a ser tratado. Sendo assim, o presente estudo conclui que não somente uma técnica analítica deve ser utilizada para guiar os estudos de tratabilidade, reúso, e eficiência de ETAs e ETE, mas sim a combinação de técnicas que permitam a avaliação dos inúmeros fatores (i.e. PZ, pH, características do efluente, condições operacionais, etc.) que influenciam a remoção de MO.

Ainda, através da avaliação dos resultados obtidos no presente estudo, sugere-se para futuros trabalhos a combinação de técnicas analíticas como COD e SEC, porém, avaliando o uso de diferentes colunas cromatográficas e efluentes com diferentes cargas orgânicas, i.e. efluentes industriais, efluentes agrícolas, efluentes domésticos, etc.

Referências

AMUDA, O. S. e AMOO, I. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. v. 141, n. 3, p. 778–783, 22 March 2007 2007. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.044> >.

ANDRADE, H. M. S. Estudo da Cinética de Floculação para Suspensões Coloidais em Reatores de Escoamento Contínuo e Batelada. 2002. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo

ARDREY, R. E. Liquid Chromatography - Mass Spectrometry: An Introduction. John Wiley and Sons, Ltd., 2003.

AWWA. Water Quality and Treatment. 6ª Edição. New York, McGraw-Hill, 2011.

BARKER, D. J., MANNUCCHI, G.A., SALVI, S.M.L. e STUCKEY, D.C. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. v. 33, n. 11, p. 2499–2510, August 1999 1999. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00489-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00489-8) >.

BARKER, D. J. e STUCKEY, D. C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. v. 33, n. 14, p. 3063–3082, October 1999 1999. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00022-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00022-6) >.

BASKIR, C. I. e HANSFORD, G. S. Product formation in the continuous culture of microbial populations grown on carbohydrates. Biotech. Bioeng., v. 22, p. 1857 - 1875, 1980.

AMUDA, O. S.; AMOO, I. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. v. 141, n. 3, p. 778–783, 22 March 2007 2007. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.044> >.

ANDRADE, H. M. S. Estudo da Cinética de Floculação para Suspensões Coloidais em Reatores de Escoamento Contínuo e Batelada. 2002. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo

ARDREY, R. E. Liquid Chromatography - Mass Spectrometry: An Introduction. John Wiley and Sons, Ltd., 2003.

AWWA. Water Quality and Treatment. 6ª Edição. New York, McGraw-Hill, 2011.

BARKER, D. J. et al. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. v. 33, n. 11, p. 2499–2510, August 1999 1999. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00489-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00489-8) >.

BARKER, D. J.; STUCKEY, D. C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. v. 33, n. 14, p. 3063–3082, October 1999 1999. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00022-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00022-6) >.

BASKIR, C. I.; HANSFORD, G. S. Product formation in the continuous culture of microbial populations grown on carbohydrates. Biotech. Bioeng., v. 22, p. 1857 - 1875, 1980.

BEVANS, H. E.; GOODBRED, S. L.; AL., E. Synthetic organic compounds and carp endocrinology and histology in Las Vegas Wash and Las Vegas and Callville Bays of Lake Mead, Nevada, 1992 and 1995. Water Resources Investigation Reports, p. 42 - 4226, 1996.

CHEFETZ, B.; ILANI, T.; CHOROVER, J. Wastewater dissolved organic matter: characteristics and sorptive capabilities. Water Science & Technology, v. 57, n. 7, p. 51 - 57, 2006.

CHUDoba, J. Residual organic matter in activated sludge process effluents - I. Degradation of saccharides. Pap. Inst. Chem. Technol., v. 12, p. 39 - 76, 1967.

CHUDoba, J. Quantitative estimation in cod units of refractory organic compounds produced by activated sludge microorganisms. Water Research, v. 19, n. 1, p. 37–43, 1985. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90320-3](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(85)90320-3) >.

CHUDoba, J.; NÊMEC, M.; NÊMCOVÁ, B. Residual organic matter in activated sludge process effluents - II. Degradation of saccharides and fatty acids under continuous conditions. Sci. Pap. Chem. Technol., v. 13, p. 27 - 44, 1968a.

CHUDOKA, J.; PRÁŠIL, M.; EMMEROVÁ, H. Residual organic matter in activated sludge process effluents - III. Degradation of amino acids and phenols under continuous conditions. Sci. Pap. Inst. Chem. Technol., v. 13, p. 45 - 63, 1968b.

CLARK, M. M. Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists. 2^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons., 2009. 630 p.

CRITTENDEN, J. C. et al. MWH's Water Treatment: Principles and Design. 3^a ed. 3^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012., 2012. 1901 p.

DAIGGER, G. T.; GRADY, C. P. L. A model for the bio-oxidation process based on product formation concepts. Water Res., v. 9, p. 171 - 180, 1977.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 2 ed. São Paulo: 2005.

DIGNAC, M. F. et al. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. Water Research, v. 34, n. 17, p. 4185–4194, 2000. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00195-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00195-0) >.

EDZWALD, J. K.; BECKER, W. C.; WATTIER, K. L. Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors. Journal - American Water Works Association, v. 77, n. 4, p. 122-132, 1985. ISSN 0003-150X. Disponível em: < <http://www.awwa.org/pers75apppcr/Personify/ServerFiles/DCDFiles/11314/waternet.0017269.pdf> >.

GAFFNEY, P. E.; HEUKELEKIAN, H. Biochemical Oxidation of the Lower Fatty Acids on JSTOR. Journal of Water Pollution Control Federation, 1961. ISSN 00431303. Disponível em: < <http://www.jstor.org/stable/25034519> >.

GAUDY JR, A. F.; BLAHY, T. R. A study of the biodegradability of residual COD. J.WPCF, v. 57, n. 4, p. 335 338, 1985.

GRADY, C. P. L.; WILLIAMS, D. R. Effects of influent substrate concentration on the kinetics of natural microbial population in continuous culture. *Water Res.*, v. 9, p. 171 - 180, 1975.

GUO, J. et al. Dissolved organic matter in biologically treated sewage effluent (BTSE): Characteristics and comparison. v. 278, n. Issues 1–3, p. 365–372, 1 September 2011 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.057> >.

HART, O. O. Development and application of a technique for the determination of the molecular mass distribution of organic compounds in water. *Prog. Water Tech.*, v. 12, p. 525-536., 1980.

HENZE, M. et al. IAWPRC task group on mathematical modelling for design and operation of biological wastewater treatment. Activated Sludge Model No 1. Scientific and Technical Report No 1. IAWPRC, London, 1987.

HUNTER, R. J.; LISS, P. S. The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters. *Nature*. 282: 823 p. 1979.

IMAI, A. et al. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, v. 36, n. 4, p. 859–870, February 2002 2002. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00283-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00283-4) >.

JARUSUTTHIRAK, C.; AMY, G. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM). *Water Research*, v. 41, n. 12, p. 2787–2793, June 2007 2007. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.005> >.

JARVIS, P. et al. Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. *Water Research*, v. 46, p. 4179-4187, 2012-09-03T00:00:00Z 2012. Disponível em: < <https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/handle/1826/7568> >.

JENSEN, J. N. A Problem-Solving Approach to Aquatic Chemistry. 1^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

JOBLING, S. et al. Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility. Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility. Biol. Reprod., v. 67, n. 2, p. 515 - 524, 2002.

JOHNSON, P. N.; AMIRTHARAJAH, A. Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants (PDF). Journal - American Water Works Association, v. 75, n. 5, p. 232-239, 1983. ISSN 0003-150X. Disponível em: < <http://www.awwa.org/pers75apppcr/Personify/ServerFiles/DCDFiles/10811/waternet.0010209.pdf> >.

KELLER, J. V.; LECKIE, J. O.; MCCARTY, P. L. Investigation of soluble organic nitrogen compounds in municipal secondary effluent. J. WPCF, v. 50, p. 2522-2529., 1978.

KONING, J. et al. Characterisation and assessment of water treatment technologies for reuse. Desalination, v. 218, p. 92 - 104, 2008.

KRAMER, V. J. et al. Reproductive impairment and induction of alkaline-labile phosphate, a biomarker of estrogen exposure, in fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposure to waterborne 17 β -estradiol. Aquat. Toxicol., v. 40, p. 335 - 360, 1998.

KUO, W. C.; PARKIN, G. F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties. Water Research, v. 30, n. 4, p. 915-922, April 1996 1996. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00201-4](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(95)00201-4) >.

KUO, W. C.; SNEVE, M. A.; PARKIN, G. F. Formation of soluble microbial products during anaerobic treatment. Water Environ. Res., v. 68, p. 279 - 285, 1996.

LAZAROVA, V. Recycled Water: Technical-Economic Challenges for its Integration as a Sustainable Alternative Resource. Proc. UNESCO Int. Symp. Les frontières de la gestion de l'eau urbaine: impasse ou espoir? Marseille. 18-20 2001.

LEIVISKÄ, T. et al. Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and on the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent. Water Research, v. 42, n. 14, p. 3952–3960, August 2008 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.016> >.

LETTERMAN, R. D.; YIACOUMI, S. Coagulation and Flocculation. Water Quality and Treatment, American Water Works Association (AWWA) 2011.

LEVINS, P. L. Characterization and separation of secondary effluent compounds by molecular weight. A.D.Little, E.P.A. Project 16020 FEN 03/71., 1971.

LICSÓ, I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts. Water Science and Technology, v. 36, n. 4, p. 103-110, 1997. Disponível em: < <http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0273122397004265> >.

MANKA, J.; REBHUN, M. Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters. Water Research, v. 16, p. 339 - 403, 1982.

MANTOVANI, P., ASANO, T., CHANG, A. E OKUN, D.A. Management Practices for Nonpotable Water Reuse. WERF, Project Report 97-IRM-6, ISBN: 1-893664-15-5., 2001.

MARQUES, R. O. Cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez utilizando sais de alumínio e ferro como coagulante. 2016. 118 p. (Dissertação (Mestrado)). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.,

MENESES, M.; PASQUALINO, A. C.; CASTELLS, F. Environmental assessment of urban wastewater reuse: Treatment alternatives and applications. v. 81, n. 2, p. 266–272,

September 2010 2010. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.053>>.

METCALF; EDDY. Wastewater: Treatment and Reuse. 1991.

NAMKUNG, E.; RITTMANN, B. E. Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms. Water Res., v. 20, n. 6, p. 795 - 806, 1986.

NIEHOF, R. A.; LOEB, G. I. The surface charge of particulate matter in sea water. Limnology Oceanography, v. 17, p. 7, 1972.

NOGUERA, D. R.; ARAKI, N.; RITTMANN, B. E. Soluble microbial products (SMP) in a anaerobic chemostats. Biotech. Bioeng., v. 44, p. 1040 - 1047, 1994.

PACKHAM, R. F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts. Journal of Colloid Science, v. 20, n. 1, p. 81 - 92, 1965. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0095852265900942>>.

PARKIN, G. F.; MCCARTY, P. L. A comparison of the characteristics of soluble nitrogen in untreated and activated sludge treated wastewaters. Water Res., v. 15, p. 139-149., 1981a.

PARKIN, G. F.; MCCARTY, P. L. Sources of soluble organic nitrogen in activated sludge effluents. J. Wat. Pollut. Control Fed., v. 53, p. 99 - 112, 1981a.

PARKIN, G. F.; MCCARTY, P. L. Production of soluble organic nitrogen during activated sludge treatment. J. WPCF, v. 53, n. 1, p. 99-112., 1981b.

PARROTT, J. L.; BLUNT, B. R. Life-cycle exposure of fished minnows (Pinnephales promelas) to and ethinylestradiol concentration below 1 ng/L reduces egg fertilization and demasculinizes males. Environ. Toxicol., v. 20, n. 2, p. 131 - 141, 2005.

RENNER, R. Human estrogens linked to endocrine disruption. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, n. 1, p. 8A, 1998.

RITTMANN, B. E. et al. A Critical Evaluation of Microbial Product Formation in Biological Processes. *Water Science and Technology*, v. 19, n. 3-4, p. 517 - 528, 2011-02-18 1987. Disponível em: < <http://www.iwaponline.com/wst/01903/wst019030517.htm> >.

SAUNDERS, F. M.; DICK, R. I. Effect of mean-cell residence time on organic composition of activated sludge effluents. *J. WPCF*, v. 53, n. 2, p. 201 - 215, 1981.

SCHIENER, P.; NACHAIYASIT, S.; STUCKEY, D. C. Production of soluble microbial products (SMP) in an anaerobic baffled reactor: composition, biodegradability and the effect of process parameters. *Environ. Technol.*, v. 19, p. 391 - 400, 1998.

SHON, H. K. et al. Influence of flocculation and adsorption as pretreatment on the fouling of ultrafiltration and nanofiltration membranes: application with biologically treated sewage effluent. *Environ Sci Technol*, v. 39, n. 10, p. 3864-71, May 15 2005. ISSN 0013-936X (Print)0013-936x. Disponível em: < <http://dx.doi.org/> >.

SHON, H. K.; VIGNESWARAN, S.; SNYDER, S. A. Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380600580011>, 2007-01-12 2006.

SIBER, S.; ECKENFELDER JR, W. W. Effluent quality variation from multicomponent substrates in the activated sludge process. *Water Res.*, v. 14, p. 471 - 476, 1980.

SNYDER, E. M. et al. Reproductive responses of common carp (*Cyprinus carpio*) exposed in cages to influent of the Las Vegas Wash in Lake Mead, Nevada, from late winter to early spring. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, n. 23, p. 6385 - 6395, 2004a.

STUMM, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*.: John Wiley and Sons. 1992.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

STUMM, W.; O'MÉLIA, C. R. Stoichiometry of coagulation. Journal of American Water Works Association. 60: 514 - 539 p. 1968.

TRAN, N. H. et al. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes. Bioresource Technology, v. 193, p. 523–533, October 2015 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.091> >.

UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L. Comparison of coagulation efficiency of aluminium and ferric-based coagulants as pre-treatment for UVC/H₂O₂ treatment of wastewater RO concentrate. Chemical Engineering Journal, v. 284, p. 841–849, 15 January 2016 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.109> >.

VAN STEENDEREN, R. A.; MALHERBE, A. The molecular mass distribution of organic compounds in activated sludge plant e,uent determined by means of gel permeation chromatography. Water Res., p. 745-748, 1982.

WANG, Z.; WU, Z. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process. Chemical Engineering Journal, v. 150, n. Issues 2–3, p. 396–402, 1 August 2009 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.018> >.

WORMS, I. A. M. et al. Colloidal organic matter from wastewater treatment plant effluents: Characterization and role in metal distribution. Water Research, v. 44, n. 1, p. 340–350, January 2010 2010. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.037> >.

YAN, M. et al. Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North-China source water. Chemosphere, v. 69, n. 11, p. 1695–1702, 2007.

ZUCKERMAN, M. M.; MOLOF, A. H.; WEBER JR., W. J. High Quality Reuse Water by Chemical-Physical Wastewater Treatment [with Discussion] on JSTOR. Water Pollution Control Federation Journal, v. 42, n. 3, p. 437 - 463, 1970. ISSN 00431303. Disponível em: < http://www.jstor.org/stable/25036516?seq=1#page_scan_tab_contents >.