

Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Recuperação de fósforo em estações de tratamento de esgoto através da
coagulação-floculação e adsorção

Camille Nunes Leite

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2022

Camille Nunes Leite
Química Industrial

Recuperação de fósforo em estações de tratamento de esgoto através da coagulação-
floculação e adsorção
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **PAULO SERGIO PAVINATO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Leite, Camille Nunes

Recuperação de fósforo em estações de tratamento de esgoto através da coagulação-floculação e adsorção / Camille Nunes Leite. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011 Piracicaba, 2022. 95 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Recuperação de fósforo 2. Esgoto 3. Adsorção 4. Coagulação-floculação 5. Biochar modificado 6. Zeólita modificada 7. Sulfato de alumínio 8. Tanino catiônico I. Título

DEDICATÓRIA

Ao meu melhor amigo e esposo, Glênio S. Pimentel

AGRADECIMENTOS

Início com as mesmas palavras de todas as minhas orações: Obrigada, meu senhor, por mais esse dia!

Aos meus pais, Ademilton S. Leite e Sílvia V. S. N. Leite pelo amor, carinho, educação e por principalmente me ensinarem que a união do conhecimento e a força de vontade são os primeiros passos para a evolução. Aos meus irmãos e avó, Luciano N. Leite, Patrick N. Leite e Edite S. Leite que mesmo a distância são sempre o conforto fraternal nos piores e melhores momentos.

Ao meu esposo, Glênio S. Pimentel, que acredita mais na minha capacidade do que eu mesma em muitos momentos. A realização desse mestrado não teria sido possível sem o seu incentivo e amor, serei eternamente grata. Aos meus sogros, Eni M. S. Pimentel e Gilmar dos S. Pimentel, pelo carinho e auxílio constantes.

Aos meus vizinhos, Sr. Francisco Estoque (*in memoriam*) e Sra. Iracema Estoque, que foram o apoio familiar tão necessário em tempos de pandemia.

Ao meu orientador de mestrado, Prof. Dr. Paulo S. Pavinato (ESALQ-USP), pela paciência e orientação, e aos integrantes do GEFA, espero que possamos atravessar fronteiras com essa parceria. Ao Prof. Dr. Marcelo Alves (ESALQ-USP), pela sua disposição e auxílio que tiveram um peso enorme na estruturação e conclusão dessa pesquisa. À pesquisadora e ao parceiro de laboratório, Dra. Edna Bertoncini (Apta) e Tiago L. Silva (Apta), pela ajuda, parceria e por me mostrarem o grande papel da pesquisa brasileira.

Aos pesquisadores, Prof. Dr. Herenilton P. Oliveira (FFCLRP-USP), e principalmente seu doutorando, Ms. João Bonaldo (FFCLRP-USP), pela ajuda e parceria na etapa de produção e caracterização dos materiais adsorventes. O questionamento e sugestão de vocês nortearam muitas das minhas decisões, muitíssimo obrigada.

À Universidade de São Paulo (USP), em especial o departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura 'Luiz de Queiroz' (LSO - ESALQ), pela disponibilização do curso de mestrado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa inicial (Processo: 132259/2020-6) e ao processo nº 2020/09191-7 da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de estudos até a conclusão do mestrado, o apoio financeiro foi fundamental para realização dessa pesquisa. Muito obrigada!

ΕΠΙΓΡΑΦΕ

“This is the way”
Mandalorian

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO.....	11
REFERÊNCIAS	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. FÓSFORO.....	15
2.2. FONTES ALTERNATIVAS PARA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES.....	17
2.3. TÉCNICAS DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTES E LODOS DE ESGOTO	19
2.4. PRINCÍPIOS DO TRATAMENTO DE ESGOTO	22
2.5. HIPÓTESES.....	26
2.6. OBJETIVOS GERAIS	26
2.7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
REFERÊNCIAS	27
3. COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO	33
RESUMO.....	33
ABSTRACT	33
3.1. INTRODUÇÃO	33
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3.2.1. Coagulantes-floculantes	37
3.2.2. Caracterização da matriz de estudo: efluente de esgoto	38
3.2.3. Ensaio preliminar de jar test: definição de produtos e parâmetros	39
3.2.4. Ensaio de jar test: desempenho da coagulação-floculação	40
3.2.5. Caracterização completa: efluente final.....	41
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3.3.1. Características químicas e físicas dos coagulantes	42
3.3.2. Definição de produtos e parâmetros	43
3.3.3. Desempenho das remoções/recuperações	49
3.3.4. Caracterização final.....	56

3.4.	CONCLUSÕES	58
	REFERÊNCIAS	58
4.	ADSORÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO	63
	RESUMO	63
	ABSTRACT	63
4.1.	INTRODUÇÃO	64
4.2.	MATERIAL E MÉTODOS	66
4.2.1.	Adsorventes: Bagaço de cana e zeólita modificados	68
4.2.2.	Caracterização física e química dos adsorventes	69
4.2.3.	Definição de materiais, parâmetros de tratamento e termodinâmica de adsorção de fósforo	71
4.2.4.	Caracterização da matriz de estudo: efluente de esgoto.....	73
4.2.5.	Ensaio de jar test: desempenho da adsorção.....	74
4.2.6.	Caracterização completa: efluentes e adsorventes.....	75
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.3.1.	Características químicas e físico-químicas dos adsorventes.....	76
4.3.2.	Produtos, parâmetros e termodinâmica	81
4.3.3.	Desempenho das remoções/ recuperações	84
4.3.4.	Caracterização final	89
4.4.	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS	91

RESUMO

Recuperação de fósforo em estações de tratamento de esgoto através da adsorção e coagulação-floculação

Nas últimas décadas um avanço considerável de novas alternativas tecnológicas de recuperação do fósforo (P) via efluentes e lodos de esgoto tem sido alcançado mundo a fora, algumas já em estágio de implantação em escala real. No entanto, a falsa ideia de que essas fontes são rejeitos, variações das exigências de cada país e estado, bem como a elevada variabilidade composicional dos efluentes, estrutura e metodologia das estações de tratamento (ETEs) inviabilizam a adoção das mesmas na ausência de um estudo pontual. No Brasil, carecem ainda dados e muito pouco é feito sobre a recuperação de nutrientes, sendo os tratamentos ainda pouco eficientes, com águas tratadas ainda ricas em nutrientes e os lodos de esgoto ainda destinados a aterros sanitários. Com base nisso, a presente pesquisa teve como objetivo o estudo de dois distintos mecanismos, coagulação-floculação e adsorção, na melhoria do tratamento da água da ETE Bela Vista na cidade de Piracicaba/SP, quanto aos parâmetros de recuperação de P total e nitrogênio (N) total. Para tanto, na coagulação-floculação foi estudado o emprego do coagulante inorgânico sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$ e diferentes coagulantes orgânicos a base de taninos catiônicos (extratos da acácia negra) em doses de 5 – 200 ppm. No processo de adsorção, foram produzidos e caracterizados os adsorventes obtidos a partir de impregnação e tratamento térmico do bagaço-de-cana com cloreto de magnésio e zeólita com cloreto de cálcio (BCMg e ZCa, respectivamente), as massas de adsorvente de 0,5 – 7 g L⁻¹ de efluente foram estudadas. Pelos resultados, a coagulação-floculação com emprego de doses entre de 25 - 150 ppm de $Al_2(SO_4)_3$ e polieletrólito aniônico foram capazes de reduzir em mais de 85% a carga de P total, acelerando o processo de decantação e reduzindo os parâmetros de controle como DQO (10 – 31%) e N-Kjeldahl (25 – 48%). Com emprego de 3 g L⁻¹ do adsorvente BCMg foi possível atingir valores de P total no efluente tratado na ordem de 0,03 mg P L⁻¹ e 10,6 mg N L⁻¹ de N-Kjeldahl, o que representa mais de 85% e 24% de remoção, respectivamente. Para o caso do emprego de 5 g L⁻¹ de ZCa as reduções de P total e N-Kjeldahl foram superiores a 65% (concentração final de 0,09 mg P L⁻¹) e 45% (7,7 mg N L⁻¹), respectivamente. Como usualmente o destino desses nutrientes é o lodo, o emprego de ambos os processos representa enriquecimento do lodo final, o que pode ter efeitos significativos na reciclagem de nutrientes através do uso do lodo na agricultura. Logo, os processos de coagulação-floculação e adsorção são eficientemente capazes de reduzir P total e N-Kjeldahl, devolvendo uma água ainda mais limpa ao Rio Piracicaba e enriquecendo o lodo. A viabilidade e eficiência de aplicação desses métodos em escala real, bem como o estudo dos efeitos desse enriquecimento do lodo na reciclagem são ainda necessários.

Palavras-chave: Recuperação de fósforo, Esgoto, Adsorção, Coagulação-floculação, Biochar modificado, Zeólita modificada, Sulfato de alumínio, Tanino catiônico

ABSTRACT

Phosphorus recovery from sewage treatment plants through sorption and coagulation-flocculation

In recent decades, a considerable advance in new technological alternatives for phosphorus (P) recovery via effluents and sewage sludge has been reached around the world, some of which are already in the stage of implementation on a full scale. However, the false idea that these sources are tailings, variations in the requirements of each country and state, as well as the high compositional variability of effluents, structure, and methodology of treatment plants (ETEs) make their adoption impossible in the absence of a punctual study. In Brazil, data is still lacking and very little is done about nutrient recovery, treatments are still inefficient, with treated water still rich in nutrients and sewage sludge still destined for landfills. Based on that, this research aimed to study two distinct mechanisms, adsorption, and coagulation-flocculation, in the improvement of water treatment at ETE Bela Vista in the city of Piracicaba/SP, regarding the recovery parameters of total P and total nitrogen (N). Therefore, in coagulation-flocculation, the use of inorganic coagulant aluminium sulfate [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] and different organic coagulants based on cationic tannins (black wattle extracts) in doses of 5 – 200 ppm were studied. In the adsorption process, the adsorbents obtained from impregnation and heat treatment of sugarcane bagasse with magnesium chloride and zeolite with calcium chloride (BCMg and ZCa, respectively) were produced and characterized, at mass of 0.5 – 7 g L⁻¹ of effluent were studied. Based on the results, coagulation-flocculation using doses between 25 - 150 ppm of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and anionic polyelectrolyte were able to reduce the total P load by more than 85%, accelerating the decantation process and reducing the parameters controls such as COD (10 – 31%) and N-Kjeldahl (25 – 48%). With the use of 3 g L⁻¹ of the BCMg adsorbent, it was possible to reach values of total P in the treated effluent in the order of 0.03 mg P L⁻¹ and 10.6 mg N L⁻¹ of N-Kjeldahl, which represents more of 85% and 24% removal, respectively. In the case of using 5 g L⁻¹ of ZCa, the reductions in total P and N-Kjeldahl were greater than 65% (final concentration of 0.09 mg P L⁻¹) and 45% (7.7 mg N L⁻¹), respectively. As these nutrients are usually destined for sludge, the use of both processes represents enrichment of the final sludge, which can have significant effects on nutrient recycling through the use of sludge in agriculture. Therefore, the coagulation-flocculation and adsorption processes are efficiently capable of reducing total P and N-Kjeldahl, returning even cleaner water to the Piracicaba River and enriching the sludge. The feasibility and efficiency of applying these methods on a full scale, as well as the study of the effects of this sludge enrichment in recycling are still necessary.

Keywords: Phosphorus recovery, Sewage, Sorption, Coagulation-flocculation, Modified biochar, Modified zeolite, Aluminum sulfate, Cationic tannin

1. INTRODUÇÃO

O ano de 2022 iniciou mostrando ao mundo a linha tênue existente entre demanda, fontes e fornecedores no setor agrícola mundial, e conseqüentemente, a capacidade de alimentação global. Os conflitos como a atual guerra Rússia-Ucrânia, importantes países atuantes no mercado de fertilizantes, bem como o polêmico fato da finitude das reservas de apatita colocam em questionamento o atendimento das necessidades agrícolas de países majoritariamente dependentes de adubação mineral, como ocorre no Brasil. Além disso, o Brasil com seu clima favorável a uma maior janela de cultivo e uma das poucas regiões do mundo ainda com potencial de ampliação territorial agrícola tem de lidar simultaneamente com seus solos naturalmente adsorventes irreversível de fósforo, o que exige a prática intensiva de adubação, e a falta de reservas e produção nacional de fertilizante fosfatado (PAVINATO et al., 2020), tornando essa problemática ainda mais preocupante.

Com a estimativa de uma população superior a 10 milhões de habitantes até 2050 aliada a questão de fornecimento de fertilizante fosfatado como agente limitante ao desenvolvimento da população, uma preocupação alimentar global tem se estabelecido, estimulando a pesquisa e a busca pela exploração de fontes alternativas, dentre as quais destacam-se os dejetos animais e humanos (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; WRI - WORLD RESOURCES INSTITUTE, 2019). Em um primeiro momento, os dejetos animais apresentam-se numericamente mais atrativos, cerca de 12 – 14 milhões de toneladas (Mt). No entanto, grande parte do que é gerado (dejeito animal) é utilizado *in loco* na adubação de solos e manutenção de pastagens, ao passo que os dejetos humanos (3 – 4 Mt) oriundo de uma população cada vez mais urbana e interligada a um sistema de captação (sistema de esgoto) atualmente é desperdiçado em quase a sua totalidade, com exceção de países desenvolvidos (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; DAWSON; HILTON, 2011; EGGLE et al., 2016; SMIT et al., 2009; VAN DER KOOIJ et al., 2020). Parte da explicação para esse problema está na falsa ideia de que essas fontes são rejeitos, o que reflete em baixo estímulo a sua utilização (RODRIGUEZ et al., 2020). Além disso, o efluente e o lodo de esgoto (subproduto do tratamento dos dejetos humanos) tem seu emprego direto no campo restringido por lei e atualmente ainda é uma prática pouco difundida, pois contaminações dos solos e lençóis freáticos por patógenos e substâncias tóxicas ocorreram no passado com sua utilização indiscriminada (BRASIL, 2006). Por isso, alternativas de recuperação de nutrientes em efluente e lodo de esgoto tem sido consideradas formas alternativas mais seguras para o seu emprego.

No entanto, devido as variações das exigências de cada país e estado, bem como a elevada variabilidade composicional dos efluentes, estrutura e metodologia das estações de tratamento (ETEs), muitas vezes inviabilizam a adoção dessas práticas na ausência de um estudo pontual. Ademais, as unidades de tratamentos ainda não operam em sua máxima eficiência e as principais melhorias associadas às unidades ainda visam atender os níveis impostos pelas legislações, níveis esses focados na remoção de matéria orgânica e para o caso do P ainda são inexistentes as exigências de valores máximos para disposição final (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2002).

Colocando toda essa problemática em perspectiva, as políticas públicas e os intermediários da agricultura moderna têm o papel de buscar fontes e medidas alternativas de exploração e recuperação de P para suprir o sistema produtivo, de forma a solucionar uma preocupação alimentar de nível global. Por isso, alternativas que visem a melhoria do sistema de tratamento aliada aos sistemas de recuperação são extremamente necessárias, por isso a presente pesquisa avança nessa questão.

Referências¹

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006**, define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasil, 2006. Disponível em: <https://incaper.es.gov.br/Media/incaper/PDF/legislacao_biosolido/res_conama37506-1.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2022.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.-O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292–305, 2009.

DAWSON, C. J.; HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. **Food Policy**, v. 36, n. SUPPL. 1, p. S14–S22, 1 jan. 2011.

EGLE, L. et al. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 522–542, 2016.

PAVINATO, P. S. et al. Revealing soil legacy phosphorus to promote sustainable agriculture in Brazil. **Scientific Reports**, n. 0123456789, p. 1–11, 2020.

¹De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

RODRIGUEZ, D. J. et al. **From Waste to Resource: Shifting paradigms for smarter wastewater interventions in Latin America and the Caribbean**. World Bank, 2020. Disponível em: <<https://www.worldbank.org/en/topic/water/publication/wastewaterinitiative#infographics>>. Acesso em: 04 abr. 2022.

SMIT, A. L. et al. **Phosphorus in agriculture: global resources, trends, and developments**. Wageningen: Plant Research International B.V. Disponível em: < <https://edepot.wur.nl/12571> >. Acesso em: 23 dez. 2021.

VAN DER KOOIJ, S. et al. Phosphorus recovered from human excreta: A socio-ecological-technical approach to phosphorus recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 157, n. 104744, 1 jun. 2020.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Urban wastewater treatment technologies and the implementation of discharge standards in developing countries. **Urban Water**, v. 4, n. 1, p. 105–114, 2002.

WRI – World Resources Institute. **Creating a Sustainable Food Future**. In. World Resources Report, **Creating a Sustainable Food Future: A Menu of Solutions to Feed Nearly 10 billion People by 2050**. Disponível em: < <http://www.wri.org/research/creating-sustainable-food-future> >. Acesso em: 21 dez. 2021.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fósforo

Descoberto em 1669 pelo alquimista alemão Henning Brand durante sua busca pela síntese da mística pedra filosofal, o fósforo, do grego *'phôs'* - luz e *'phoros'* – portador (VALLENTYNE, 1974), conhecido pelo símbolo 'P', representa juntamente com o carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), um elemento majoritário na composição dos seres vivos (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011). A origem de seu nome exemplifica uma característica dominante da sua forma elementar, a alta reatividade quando exposto ao oxigênio. Por esse motivo o P não é encontrado isoladamente na natureza e é o único macronutriente essencial a vida que não existe na atmosfera (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011).

Bioquimicamente, o P é a base para toda a vida no planeta uma vez que compõe a estrutura do DNA e RNA ligando os fosfodiésteres aos nucleotídeos, constitui a adenosina trifosfato (ATP) empregada como fonte energética à inúmeros processos biológicos essenciais nas células, forma a membrana celular através dos fosfolipídios e percorre todo o corpo por constituir o plasma do sangue (lipoproteína) (LEHNINGER, 1972). Todos os seres vivos obtêm P via alimento, ou no caso das plantas, via solo, e ambos não são capazes de se desenvolverem na ausência deste, justificando a impossibilidade da sua substituição. No solo o P está distribuído em diferentes reservatórios, os quais podem ser classificados, em vias gerais, com base na estrutura química (orgânica e inorgânica), na forma como se encontra frente as partículas do solo (dissolvido, trocável/adsorvido e não-trocável/aprisionado/ocluído), da matriz de formação do solo (rocha de origem) e do tempo de formação (pedogênese) (PFERDMENGES et al., 2020; PRIETZEL; KLYSUBUN; WERNER, 2016).

As plantas requerem P para crescimento de suas células, para formação de frutos/sementes e para atingir o seu amadurecimento. A ocorrência de deficiência pode causar um bloqueio no crescimento, afetando o desenvolvimento de frutos e sementes e consequentemente a produtividade (WYNGAARD et al., 2016). Enquanto em países temperados os altos níveis de P no solo passaram a ser um problema ambiental (HARTEMINK, 2002; LU; TIAN, 2017), em solos tropicais e com elevada adsorção (alto grau de intemperismo) a ocorrência de deficiência de P é característica natural e ainda dominante (VON UEXKÜLL; MUTERT, 1995), exigindo a adoção de práticas de manejo específicas, entre elas a intensiva adubação (SIMPSON et al., 2011). No entanto, com o crescimento da demanda por alimentos,

as zonas tropicais (que apresentam boas condições climáticas) são alternativas a serem exploradas para produzir mais e alimentar uma população que cresce a um ritmo bastante elevado (SMIT et al., 2009; VON UEXKÜLL; MUTERT, 1995). Como fator indivisível, a necessidade de intensiva adubação fosfatada nestas regiões tropicais criou uma situação de dependência para manutenção da demanda (SIMPSON et al., 2011).

A fonte primária inorgânica mais utilizada para manutenção da vida humana encontra-se na forma do mineral apatita e secundariamente na forma de fosfatos de cálcio e fosfatos de alumínio e ferro em estrutura amorfa (BÜNEMANN, 2015). A fonte orgânica se apresenta como diester ortofosfato, polifosfatos orgânicos e fosfonatos (CADEMENUN, 2005). Diferentemente das formas inorgânicas que se encontram em sua maioria associadas aos minerais do solo, o P orgânico é encontrado ligado ao material orgânico em diferentes estágios de decomposição/humificação, e compõe a biomassa dos microrganismos que vivem no solo (TURNER et al., 2013). A transformação de uma forma em outra (inorgânica para orgânica ou vice-versa) dá origem à dinâmica de interação entre água, planta e os microrganismos. Plantas e microrganismos podem obter o P (predominantemente na forma de ortofosfato) da solução do solo, que representa uma pequena parcela do P inorgânico (< 1%), e conseqüentemente esse P extraído pode ser restabelecido pelos outros reservatórios do solo de forma a suprir a necessidade da planta (BÜNEMANN, 2015). A remoção e restabelecimento dos reservatórios é o resultado da combinação de processos físico-químicos (adsorção/dessorção e precipitação/dissolução) e bioquímicos (mineralização/imobilização) (FROSSARD et al., 2000) que ocorrem constantemente no solo.

Estima-se que 148 – 191 milhões de toneladas (Mt) de rocha fosfática são extraídas anualmente (PRADEL; AISSANI, 2019; SCHOLZ et al., 2013), sendo de 85 – 90% desse montante empregado especificamente na produção de alimentos (fertilizantes, alimentos animais e aditivos alimentares) (CORDELL; WHITE, 2011; PRADEL; AISSANI, 2019; SMIL; DOUGLAS, 2002). Se considerado apenas o elemento P, 14 – 16 Mt de P tem o campo como destino. Em contrapartida, estima-se que haverá 2,5 bilhões a mais de pessoas para alimentar até 2050, o que exigirá o aumento de mais de 50% na demanda por alimentos base e 70% na demanda por alimentos de origem animal (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; WRI - WORLD RESOURCES INSTITUTE, 2019). No entanto, as rochas minerais fontes de P disponíveis e extraíveis no mundo continuam sendo as mesmas, finitas e não renováveis, equivalendo a dizer que a demanda por recursos ultrapassará em certo momento a oferta (SCHOLZ et al., 2013). Este momento tem

sido estimado à ocorrer nos próximos 50 – 150 anos (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009), se considerado o esgotamento das reservas de apatita, e de 100 – 400 anos se considerado o emprego de novas fontes de P na redução do consumo mineral (DAWSON; HILTON, 2011; VAN DER KOOIJ et al., 2020).

Em linhas gerais, a demanda por produção de alimentos continuará crescendo nas próximas décadas, aumentando a necessidade por fertilizantes fosfatados. Contudo, as políticas públicas e a agricultura moderna têm o papel de buscar fontes e medidas alternativas de exploração e recuperação de P para suprir o sistema produtivo, de forma a solucionar uma preocupação alimentar de nível global. Dentre as fontes alternativas para recuperação e reciclagem de nutrientes, as excretas animais e humanas têm se destacado como alternativas promissoras a resolução dessa problemática.

2.2. Fontes alternativas para recuperação de nutrientes

Com a previsão do esgotamento das reservas de apatita, principal fonte de extração para obtenção de fertilizantes fosfatados, as pesquisas voltaram sua atenção em encontrar formas de amenizar a dependência das fontes minerais atuais, e dessa forma reduzir o declínio das reservas de P. Como pontos potenciais apontados destacam-se: uso mais eficiente dos fertilizantes, melhorar o sistema de manejo do solo e explorar fontes alternativas de P.

Do ponto de vista da exploração de fontes alternativas, os dejetos animais (12 –14 Mt P ano⁻¹) e humanos (3 – 4 Mt P ano⁻¹) (via efluentes e lodos de esgoto) tem sido apontados como as fontes mais abundantes e promissoras, além de se enquadrarem ao modelo de economia circular, no qual a extração e recuperação dos recursos deve ser pensada do início ao fim da cadeia para fechamento e auto manutenção de um ciclo, nesse caso o P (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; DAWSON; HILTON, 2011; EGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015; SMIT et al., 2009; VAN DER KOOIJ et al., 2020). Embora os dejetos animais apresentem-se numericamente mais atrativos, grande parte do que é produzido é utilizado nas próprias unidades geradoras, via adubação do solo e manutenção de pastagens (SMIT et al., 2009). Ao passo que os dejetos humanos, em sua maioria gerados pelos centros urbanos, que representam em torno de 84,4% (ou 76% segundo nova proposta de censo 2020) da população do Brasil (IBGE, 2021), são diluídos em grandes porções de água e encaminhados para estações de tratamento de esgoto (ETE).

De acordo com Pescod (1992), os efluentes municipais (efluente doméstico e pequena fração de efluente industrial) são constituídos na maior parte por água e sólidos suspensos (compostos orgânicos e inorgânicos). Dentre os sólidos orgânicos encontram-se carboidratos, lignina, gorduras, tensoativos (sabões), detergentes sintéticos, proteínas, produtos em decomposição, químicos orgânicos naturais, sintéticos de processos industriais e em sua maioria biomassa microbiana. Os inorgânicos destacam-se: cátions metálicos (cálcio, magnésio, potássio, sódio, ferro e amônio), ânions (cloro, sulfato, bicarbonato, carbonato, nitrito, nitrato, ortofosfato e polifosfato) e parcela de metais pesados (cobre, zinco, arsênio, mercúrio, cobalto, manganês, bário, cromo, molibdênio, níquel, selênio e alumínio) (BRASIL, 2005, 2011; VON SPERLING, 1996). Os nutrientes majoritários abrangem os macronutrientes nitrogênio (N) e P que podem ser encontrados em faixas que variam de 30 – 100 mg N L⁻¹ e 6 – 25 mg P L⁻¹ dependendo do comportamento, qualidade de vida e forma de captação da sociedade geradora (HENZE et al., 2008). No Brasil, por exemplo, os níveis típicos no efluente de esgoto são de 35 – 60 mg N L⁻¹ e 4 – 12 mg P L⁻¹ (MOTA; VON SPERLING, 2009), faixas mais estreitas e menor concentração se comparada as faixas globais (HENZE et al., 2008). Além disso os nutrientes distribuem-se em diferentes formas, para o caso do N em forma amoniacal (Global: 20 – 75 mg L⁻¹/ Brasil: 20 – 35 mg L⁻¹), orgânica (Global: 15 – 25 mg L⁻¹/ Brasil: 15 – 25 mg L⁻¹) e em menor parcela como nitritos e nitratos (Global: 0,1 – 0,5 mg L⁻¹/ Brasil: 0 – 1 mg L⁻¹) (HENZE et al., 2008). O P distribui-se em inorgânico/ortofosfatos (Global: 4 – 15 mg L⁻¹/ Brasil: 3 – 7 mg L⁻¹) e formas orgânicas (Global: 2 – 10 mg L⁻¹/ Brasil: 1 – 5 mg L⁻¹) (HENZE et al., 2008; MOTA; VON SPERLING, 2009).

Potenciais ganhos sociais, ambientais, tecnológicos e econômicos surgirão se revertida a falsa ideia de que o esgoto é lixo e passar-se a considerar que ele é fonte de recursos, possibilitando o estreitamento dos laços entre a área do saneamento e a agricultura. Quando atingida essa visão, os investimentos para viabilização dessas alternativas poderão ser vistos como vantagens econômicas e possibilidade de redução de gastos públicos e privados em médio e longo prazo (vantagens socioeconômicas). Considerados esses recursos valiosos, perdas cada vez menores na cadeia de captação serão colocadas em pauta, movimentando a criação de novas tecnologias (avanço tecnológico). O descarte inadequado e contaminação de solos, águas subterrâneas, eutrofização de rios e lagos também serão evitados (vantagens ambientais). As indústrias poderão adotar medidas para reaproveitar esses recursos em sua própria cadeia ou comercializar os mesmos (movimentação econômica). E os nutrientes

extraídos dos efluentes poderão retornar a agricultura na forma de fertilizantes reciclados, reduzindo assim a dependência de fertilizantes minerais e desacelerando a depreciação das reservas de rocha fosfática (CORDELL; WHITE, 2015; EGGLE et al., 2016; EGGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015; LARSEN; UDERT; LIENERT, 2013; MELIA et al., 2017; VAN DER KOOIJ et al., 2020).

Para exemplificar o potencial de obtenção dos fertilizantes reciclados e seu impacto na agricultura, tomemos como base o ano de 2020. Com uma população total brasileira de 211.755.692 hab, a faixa média de contribuição *per capita* de N e P ao esgoto de 6,0 – 10,0 g N hab⁻¹.d⁻¹ e 0,7 – 2,0 g P hab⁻¹.d⁻¹ e o consumo agrícola total de aproximadamente 5,0 mi t de N e 2,8 mi t de P, estima-se que aproximadamente 9,27 – 15,46% de N e 1,93 – 5,52% de P do consumo nacional de 2020 poderia ter sido suprido por essa fonte caso 100% de N e P contido no esgoto fosse recuperado e reciclado (BRASIL, 2020; MOTA; VON SPERLING, 2009; ANDA, 2020). No entanto, esses valores percentuais são ≤ 7,85% de N e ≤ 2,80% de P quando considerado apenas os 50,75% que realmente é tratado (BRASIL, 2020).

O potencial brasileiro ainda não foi completamente decifrado e planos de ampliação do serviço de saneamento ainda estão em lenta implantação. No entanto, sabe-se que o país depende em mais de 80% da importação de fertilizantes minerais (ANDA, 2020). Consequentemente, a possibilidade de obtenção de fertilizantes reciclados poderá ainda reduzir a dependência do Brasil por produtos de outros países. Logo, o aprofundamento de pesquisas nessa linha é imprescindível.

2.3. Técnicas de recuperação de fósforo em efluentes e lodos de esgoto

Reconhecido o potencial dos efluentes domésticos na reciclagem de P e N, passou-se a questionar a melhor rota e ponto na cadeia de geração para recuperação dos nutrientes. Sabe-se que dos 14 – 16 Mt de P globalmente utilizado como fertilizante mineral, 3 Mt de P são excretado pelos seres humanos, sendo que 59% (1,77 Mt) desse montante não chega nas estações de tratamento de efluentes, parte devido à falta de conexão dos sistemas de captação, e outra devido a própria inexistência de um sistema de saneamento em países menos desenvolvidos, econômica e socialmente (VAN DER KOOIJ et al., 2020). Dos 41% (1,2 Mt) de P interligados ao sistema de tratamento, acredita-se que 8% (0,24 Mt) de P possam ser perdidos no trajeto (derramamentos, rompimentos de tubulações, desvios ilegais etc.), não recebendo tratamento, e 33% (0,99 Mt) de P realmente são tratadas pelos sistemas convencionais,

gerando 26% (0,78 Mt) de P contido no lodo de esgoto e 7% (0,21 Mt) de P permanecendo no efluente devido à ausência de tratamentos mais eficazes (MELIA et al., 2017; VAN DER KOOIJ et al., 2020). Esses 33% representam a parcela imediata em potencial mundial de exploração.

No Brasil, que detém aproximadamente 2,72% da população mundial, as contribuições em P são da ordem de 54 – 154 mil t de P e de 463 – 773 mil t de N. Quando considerado que pouco mais da metade (50,75%) do esgoto gerado é realmente tratado esses valores caem para 27,5 – 78,5 mil t de P e 235,4 – 392,3 mil t de N (BRASIL, 2020; MOTA; VON SPERLING, 2009). Embora ainda considerado um baixo percentual de abrangência para tratamento de esgoto, o potencial brasileiro de exploração imediata para reciclagem de nutriente é ainda maior que o cenário global (33%).

Nas últimas décadas, um avanço considerável de novas alternativas tecnológicas de recuperação do P via efluentes e lodos de esgoto tem sido alcançado em todo o mundo. Os métodos mais promissores de recuperação de P dessas fontes consiste na adoção das seguintes rotas (respectivas faixas de concentração típicas): coleta independente de urina (150 – 250 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹), efluente secundário de estações de tratamento de esgoto (ETE) (5 – 10 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹), sobrenadante de digestor aeróbio biológico (20 – 400 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹), lodo de esgoto (4 – 12 g P kg⁻¹ de lodo) e cinzas de lodo de esgoto (10 – 130 g P kg⁻¹ sólidos totais) (EGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015; MONTAG, 2008). O potencial de recuperação de P varia expressivamente para cada rota como resultado das diferenças em termos de volume, concentração de P, forma de P (dissolvido como ortofosfato ou ligado bio/quimicamente), características da fonte (líquido, líquido/sólido e sólido), teor de poluentes (metais pesados, poluentes orgânicos persistentes e patógenos) e sobretudo o potencial teórico de recuperação (EGLE et al., 2016; EGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015; ROBLES et al., 2020; VAN DER KOOIJ et al., 2020; YE et al., 2017). Para exemplificação, calcula-se que a coleta independente da urina tem o potencial médio de recuperação de 30 – 50% de sua carga total de P. O efluente secundário de ETE de 50 – 70%, o sobrenadante de digestor aeróbio biológico de 10 – 30%, o lodo de esgoto de 90% e as cinzas de lodo de esgoto de aproximadamente 90% (EGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015; MONTAG, 2008). As técnicas em grande parte patenteadas variam de materiais de troca iônica (via adsorção), filtração, precipitação, cristalização, hidrólise química, hidrólise termal, gaseificação metalúrgica, lixiviação química, bio-lixiviação, extração química via úmida, termoelétrica, termoquímica e termorredução (EGLE et al., 2016; EGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015; ROBLES et al., 2020). Em suma, todas as técnicas

apresentam vantagens, desvantagens e altas variações de custo e eficiência se comparadas, deste modo, concluindo-se que não existe ‘fórmula mágica’ e a escolha apropriada da tecnologia deve ser baseada em condições locais que determinem os vários aspectos da qualidade, composição, tratamento, legislações e reutilização dos efluentes (EGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015). Por fim, mesmo que ainda apresentem limitações, algumas técnicas sobressaem como mais promissoras: adsorção, precipitação/cristalização, oxidação via úmida, reutilização de escórias metalúrgicas e processos termoquímicos (EGLE; RECHBERGER; ZESSNER, 2015; FANG et al., 2014; ROBLES et al., 2020).

As fases líquida e sólida definem a adoção de uma técnica frente a outra. Na fase líquida são comumente empregados processos de precipitação (mineral estruvita e hidroxiapatita e fosfatos de alumínio ou ferro) e adsorção, ambos influenciados pelo pH e estequiometria dos íons. Embora a precipitação seja mais seletiva e obtenha produtos mais concentrados, a adsorção possibilita um maior intervalo de pH, maior gama de produtos disponíveis, além de ser de mais fácil operação e menor custo (YE et al., 2017). Na fase sólida, os processos de tratamento químico via úmida e processo termoquímico são os mais empregados. No tratamento químico, ácidos ou bases fortes são aplicados de forma a romper as ligações do P na estrutura do lodo (oxidação via úmida). O material extraído é então recuperado com aplicação de um processo posterior (em geral precipitação ou adsorção). No processo termoquímico, o lodo é incinerado a altas temperaturas na presença de sais de cloreto, proporcionando a liberação dos contaminantes na forma de voláteis, entre eles um ampla gama de metais pesados, e obtendo os elementos de interesse na forma de óxidos (ROBLES et al., 2020; YE et al., 2017). No entanto, os tratamentos termoquímicos acabam não sendo a primeira escolha na implantação de um método de tratamento, pois necessitam de equipamentos específicos, são de maior custo de implantação e operação e se mostram mais complexos, mesmo sendo capazes de adequar o produto final à legislação de forma bastante eficiente (YE et al., 2017).

Cada método possui pontos fracos e fortes frente a aplicação em uma economia circular, mas não há uma simples solução tecnológica para todas as situações, em muitos casos é necessário empregar mais de uma técnica frente a variabilidade das condições locais e legislações (ROBLES et al., 2020). Pensando nesse sentido, ainda são escassos os trabalhos empregando mais de uma técnica à uma mesma matriz (efluente), como por exemplo, o estudo da adsorção, precipitação ou coagulação na concentração mais eficiente dos nutrientes no lodo

para posterior compostagem e/ou outra disposição final que vise a utilização agrícola dos recursos.

2.4. Princípios do tratamento de esgoto

O reaproveitamento de resíduos, dejetos e esgoto não são práticas novas em nossa sociedade, elas datam os primórdios da evolução da sociedade moderna (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011). No entanto, a busca pela redução do potencial risco a saúde que essas fontes proporcionavam a vida pelo seu uso direto só teve início no século XX com a procura pelo desenvolvimento de um sistema de tratamento para o esgoto (HENZE et al., 2008). Por sua vez, a prática de recuperação de nutrientes dessas fontes tem emergido rapidamente como uma necessidade global imediata, desenvolvendo-se paralelamente aos sistemas de tratamento de esgoto, que ainda carecem de muita pesquisa e aprimoramento. Em suma, a máxima eficiência de um sistema de recuperação de nutrientes ao esgoto (e produtos oriundos deste), portanto, depende intimamente do sistema de tratamento aplicado.

Os sistemas de tratamento de esgoto usualmente adotados diferem expressivamente de um país desenvolvido e em desenvolvimento, muito em consequência de recursos, características do meio e níveis máximos de poluentes impostos pela legislação local (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2008). Da mesma forma, os estágios de desenvolvimento dos sistemas utilizados também se encontram em distintos patamares. Os países em desenvolvimento por ainda não terem suprido os estágios básicos para resolução do problema de poluição em águas ainda não praticam a implantação de metodologias de remoção e recuperação de nutrientes, pois o objetivo maior ainda é resolver os altos níveis de concentração de poluentes (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2002).

Atualmente no Brasil e, grande parte dos países em desenvolvimento, os sistemas empregados compreendem uma ou a combinação de processos biológicos anaeróbios e aeróbios associados com etapas físicas. As principais etapas podem ser agrupadas em: preliminar, primária, secundária e terciária. A etapa preliminar tem como objetivo a remoção de sólidos grosseiros por meio da utilização de um sistema de grades que variam em espaçamento. A etapa primária remove sólidos com tendência a sedimentação (sólidos sedimentáveis) e parte da matéria orgânica, por meio da utilização de decantadores primários e/ou reatores. Tanto a etapa preliminar como primária fundamentam-se de mecanismos físicos. A etapa secundária predomina o processo biológico de decomposição bioquímica por

meio de microrganismos, cujo principal objetivo é a remoção de matéria orgânica dissolvida e em suspensão, tendo a remoção de eventuais nutrientes (N e P) como consequência do processo. O tratamento terciário visa a remoção de nutrientes, propriamente, poluentes persistentes e pouco biodegradáveis que não foram removidos na etapa secundária (VON SPERLING, 2016a). No entanto, em países em desenvolvimento a adoção de tratamento terciário é bastante raro e não será o foco da presente revisão bibliográfica.

O tratamento secundário pode ser considerado o coração de uma planta de tratamento de esgoto, nele são acelerados os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente no efluente por meio da introdução de condições ótimas à proliferação dos microrganismos decompositores (bactérias, protozoários, fungos e outros) (VON SPERLING, 2016a). O fundamento básico do mecanismo biológicos é o contato efetivo entre os microrganismos e o material orgânico, de tal forma que esse material orgânico seja utilizado como alimento e convertido em gás carbônico (condição aeróbia) ou metano (condição anaeróbia), água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos) (HENZE et al., 2008; VON SPERLING, 2016a). O tratamento secundário inclui as unidades do tratamento preliminar, mas pode ou não incluir as unidades do tratamento primário. Os sistemas de tratamento biológicos empregados no tratamento secundário são inúmeros. No entanto, no Brasil os mais comuns são: lagoas de estabilização e variantes, processos de disposição sobre o solo, sistemas alagados construídos (*wetlands*), reatores anaeróbios, lodos ativados (e variantes), e reatores aeróbios com biofilmes (UASB e variantes) (VON SPERLING, 2014).

Dentre os sistemas apresentados, o de lodos ativados é bastante utilizado em nível mundial, visto a elevada qualidade do efluente tratado e baixos requisitos de área para sua implantação (VON SPERLING, 2014). Denomina-se de lodo ativado pois parte do lodo do decantador secundário, lodo esse ainda muito ativo e rico em microrganismos, é retornado ao tanque de aeração por bombeamento, o que “ativa” rapidamente a proliferação de novos microrganismos, para melhor entendimento um esquema simplificado desse processo é visualizado na Figura 2.1. Nesse tipo de sistema, portanto, o teor de sólidos no tanque de aeração é 10 vezes maior que outros sistemas (Ex.: lagoa aerada) e o tempo de contato entre lodo e fase móvel também é maior (4 - 10 dias), o que garante a degradação mais completa da matéria orgânica, como moléculas mais recalcitrantes que necessitam de maior tempo para decomposição. Dentre as variantes do método convencional destacam-se lodo ativado de aeração prolongada e como pós-tratamento de reator anaeróbio de manta de lodo (mais

conhecido pela sigla UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). De forma simplificada, a principal diferença entre essas variantes é o tempo de envelhecimento do lodo no tanque de aeração, para o caso de aeração prolongada é de 8 – 30 dias dispensando o decantador primário, e para o UASB - lodo ativado é a possibilidade de decomposição aeróbia posterior ao reator UASB, geralmente empregado como tratamento primário. A variação no tempo de retenção do lodo proporciona diferentes faixas e comportamentos de remoção da matéria orgânica e nutrientes, conforme pode ser visualizado na Tabela 2.1 que apresenta os valores percentuais médios de eficiência de remoção para os sistemas destacados anteriormente.

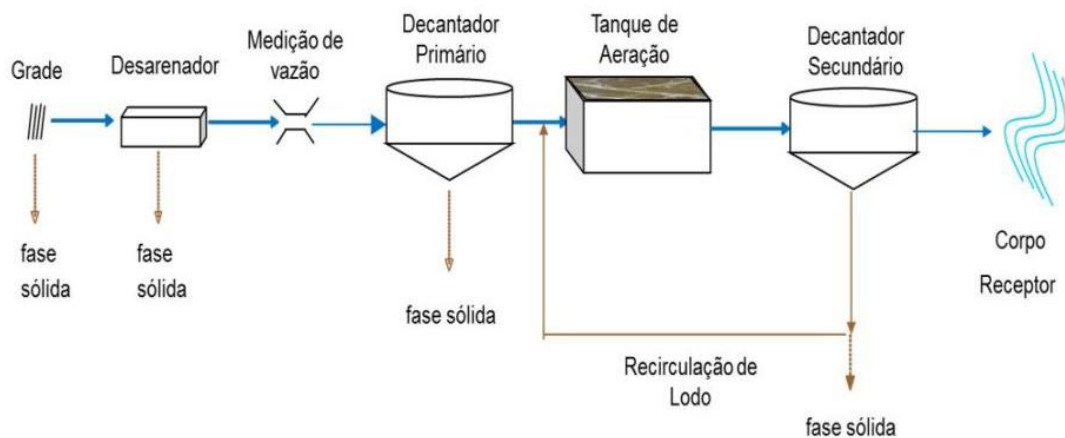


Figura 2.1 – Sistema de tratamento de esgoto por lodo ativado convencional (Fonte: Adaptado de von Sperling (2016b))

Observa-se pelos dados da Tabela 2.1 baixa eficiência de remoção de N e P (média 25% máximo) nas três modalidades de lodo ativado apresentadas. O mesmo ocorre com outros sistemas aplicados no país, como: fossa séptica com filtração anaeróbica, lagoa facultativa, lagoa anaeróbica seguida de lagoa facultativa, UASB e UASB seguido de pós-tratamento. Dados de 166 unidades da região sudeste do Brasil abrangendo essas técnicas foram publicadas por Oliveira e von Sperling (2008), os quais relatam eficiência média não superiores a 50% na remoção de N e P no período analisado (1995 – 2003). As baixas remoções de nutrientes são esperadas, uma vez que os processos de tratamento de esgoto não foram projetados para remover N e P totais (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2008).

Tabela 2.1 – Principais características dos sistemas de lodos ativados no Brasil utilizados para o tratamento de esgoto doméstico

Item geral	Item específico	Modalidade		
		Convencional	Aeração Prolongada	UASB – lodos ativados
Idade do lodo	Idade do lodo (d)	4 – 10	18 – 30	6 – 10
Eficiência de remoção	DBO (%)	85 – 95	93 – 98	85 – 95
	DQO (%)	85 – 90	90 – 95	83 – 90
	Sólidos em suspensão (%)	85 – 95	85 – 95	85 – 95
	<u>Amônia (%)</u>	<u>85 – 95</u>	<u>90 – 95</u>	<u>75 – 90</u>
	<u>Nitrogênio (%)</u>	<u>25 – 30</u>	<u>15 – 25</u>	<u>15 – 25</u>
	<u>Fósforo (%)</u>	<u>25 – 30</u>	<u>10 – 20</u>	<u>10 – 20</u>
	Coliformes (%)	60 – 90	70 – 95	70 – 95

Fonte: Adaptado de von Sperling (2016b)

Como alternativa para aumento da remoção dos nutrientes P e N tem sido utilizado a remoção biológica (RB) e a precipitação química (PQ) em união ao tratamento de lodo ativado. No entanto, a eficiência satisfatória do processo RB está restrita a efluentes muito concentrados (fortes), fazendo do método PQ a alternativa mais viável (OJO; IFELEBUEGU, 2018). No processo de precipitação química a aplicação de sais contendo os íons ferro (Fe) e alumínio (Al) neutralizam fosfatos e nitratos dispersos no efluente, precipitando-os na superfície dos coágulos do lodo e garantindo a sua remoção (AGRIDIOTIS; FORSTER; CARLIELL-MARQUET, 2007; DERCO et al., 2016; OJO; IFELEBUEGU, 2018, 2019). Além do aumento da remoção de coloides negativos, como fosfatos e nitratos, a PQ tem impacto na redução do tempo de sedimentação e diminuição do volume do lodo final (OJO; IFELEBUEGU, 2018, 2019), parâmetros esses indicativos operacionais às unidades de tratamento. Além disso, a aplicação da PQ também tem sido apontada como uma alternativa promissora ao atendimento dos padrões impostos pela legislação quanto aos níveis de P para diferentes tecnologias empregadas hoje no Brasil (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2002).

A prática da recuperação de nutrientes nas atuais plantas de tratamento de esgoto brasileiras é uma alternativa factível. A implementação de técnicas, como a união da precipitação química aos sistemas de lodos ativados, já estão em estudo e apresentam-se como alternativas viáveis. No entanto, um maior entendimento do sistema de tratamento e das

características individuais de cada unidade deve ser levada em consideração para máxima eficiência de recuperação (MOTA; VON SPERLING, 2009). Com base nisso, pesquisas acerca da melhoria do sistema de tratamento objetivando a máxima remoção de nutrientes do efluente de esgoto são de suma importância e tem potencial impacto em etapas posteriores de recuperação e reaproveitamento de nutrientes na agricultura.

2.5. Hipóteses

É possível aumentar a remoção e recuperar nutrientes, em especial P e secundariamente N, em estação de tratamento de esgoto (ETE) empregando os processos de coagulação-floculação com sulfato de alumínio ou polímero a base de taninos, e/ou adsorção, por biocarvão (biochar) de bagaço de cana ou mineral zeólita, ambos modificados com sais de metais alcalinos. O material empregado na adsorção (adsorvente) e os elementos aderidos a ele, bem como o lodo gerado pela coagulação-floculação, tem potencial para enriquecer o lodo e aumentar a eficiência de recuperação de etapas posteriores (compostagem e/ou incineração).

2.6. Objetivos Gerais

Aumentar a capacidade de remoção de nutrientes, em especial P e secundariamente N, utilizando a coagulação-floculação e adsorção como métodos auxiliares em uma estação de tratamento de esgoto (ETE), enriquecendo em nutrientes o lodo para processos posteriores de recuperação (compostagem e/ou incineração termoquímica).

2.7. Objetivos Específicos

- Definir os parâmetros físicos e químicos para máxima eficiência dos materiais e processos de coagulação-floculação e adsorção na remoção de P e N;
- Determinar o material (inorgânico e orgânico), o processo (coagulação-floculação e adsorção) e local na planta da ETE (efluente no decantador secundário e efluente tratado) mais eficaz e viável na remoção de P e N;
- Apontar as principais diferenças do efluente com emprego da coagulação-floculação e adsorção, em termos composicionais, e comparar com as características do efluente pelo sistema atual empregado.

REFERÊNCIAS²

AGRIDIOTIS, V.; FORSTER, C. F.; CARLIELL-MARQUET, C. Addition of Al and Fe salts during treatment of paper mill effluents to improve activated sludge settlement characteristics. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2926–2934, 2007.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Pesquisa Setorial – Macro Indicadores**, 2020. Disponível em: < http://anda.org.br/wp-content/uploads/2021/06/Principais_Indicadores_2020.pdf >. Acesso em: 22 nov. 2021.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 737–746, 1 ago. 2011.

IBGE - Instituto Nacional de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua Anual (PNADC)**. Brasil, 2021. Disponível em: <https://dados.gov.br/dataset/pesquisa-nacional-por-amostra-de-domicilios-continua-anual-pnadc-a>>. Acessado em: 23 dez. 2021

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 2005. Disponível em: < https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 30 dez. 2021.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (SNIS). **Painel de Saneamento – Esgoto – Indicadores Brasil 2020**. Brasil, 2020. Disponível em: < http://appsnis.mdr.gov.br/indicadores/web/agua_esgoto/mapa-esgoto/>. Acesso em: 06 abr. 2022.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasil, 2011. Disponível em: < http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627>. Acesso em: 30 dez. 2021.

BÜNEMANN, E. K. Assessment of gross and net mineralization rates of soil organic phosphorus - A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 89, p. 82–98, 1 out. 2015.

CADEMENUN, B. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Talanta**, v. 66, n. 2, p. 359–371, 15 abr. 2005.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292–305, 1 maio 2009.

² De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

CORDELL, D.; WHITE, S. Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. **Sustainability**, v. 3, n. 10, p. 2027–2049, 2011.

CORDELL, D.; WHITE, S. Tracking phosphorus security: indicators of phosphorus vulnerability in the global food system. **Food Security**, v. 7, n. 2, p. 337–350, 1 abr. 2015.

DAWSON, C. J.; HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. **Food Policy**, v. 36, n. SUPPL. 1, p. S14–S22, 1 jan. 2011.

DERCO, J. et al. Influence of Phosphorus Precipitation on Wastewater Treatment Processes. **Operations Research - the Art of Making Good Decisions**, 28 dez. 2016. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/chapters/52546>>. Acesso em: 23 dez. 2021.

EGLE, L. et al. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental, and economic assessment of P recovery technologies. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 522–542, 15 nov. 2016.

EGLE, L.; RECHBERGER, H.; ZESSNER, M. Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 325 – 346, 14 nov. 2015.

FANG, C. et al. Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 9, p. 9217–9237, 5 set. 2014.

PESCOD, M. B. Wastewater characteristics and effluent quality parameters. In: PESCOD, M. B. **Wastewater treatment and use in agriculture – FAO irrigation and drainage paper 47**. Rome: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 1992. Disponível em: <<https://www.fao.org/3/t0551e/t0551e00.htm#Contents>>. Acesso em: 23 dez. 2021.

FROSSARD, E. et al. Processes Governing Phosphorus Availability in Temperate Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 29, n. 1, p. 15–23, 1 jan. 2000.

HARTEMINK, A. E. Soil science in tropical and temperate regions—Some differences and similarities. In: **Advances in Agronomy**. Wageningen: Elsevier Science, 2002. v. 77, p. 269–292.

HENZE, M. et al. **Biological wastewater treatment**. 1. ed. London, UK: IWA Publishing, 2008. v. 112.

LARSEN, T. A.; UDERT, K. M.; LIENERT, J. **Source Separation and Decentralization for Wastewater Management**. 1. ed. London, UK: IWA Publishing, 2013.

LEHNINGER, A. L. **Biochemistry: the molecular basis of cell structure and function**. 6. ed. New York: Worth Publ., 1972.

LU, C.; TIAN, H. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. **Earth System Science Data**, v. 9, p. 181–192, 2 mar. 2017.

MELIA, P. M. et al. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. **Chemosphere**, v. 186, p. 381–395, 1 nov. 2017.

MONTAG, D. **Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinischen-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Alemanha, 2008, 211 p. (em Alemão). Disponível em: <https://publications.rwth-aachen.de/record/50037/files/Montag_David.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2022.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. In: **5º Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB)**. Rio de Janeiro/RJ: ABES, 2009. p. 428.

OJO, P.; IFELEBUEGU, A. O. The impact of aluminium salt dosing for chemical phosphorus removal on the settleability of activated sludge. **Environments - MDPI**, v. 5, n. 8, p. 1–13, 1 ago. 2018.

OJO, P.; IFELEBUEGU, A. O. Effect of aluminium salt dosing on activated sludge settleability indicators: A new settleability model development. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 1, 21 jan. 2019.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Elements for setting up discharge standards in developing countries based on actual wastewater treatment plant performance. **Water Science and Technology**, v. 58, n. 10, p. 2001–2008, 2008.

PFERDMENGES, J. et al. Review of soil phosphorus routines in ecosystem models. **Environmental Modelling and Software**, v. 126, p. 104639, 1 abr. 2020.

PRADEL, M.; AISSANI, L. Environmental impacts of phosphorus recovery from a “product” Life Cycle Assessment perspective: Allocating burdens of wastewater treatment in the production of sludge-based phosphate fertilizers. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 55–69, 15 mar. 2019.

PRIETZEL, J.; KLYSUBUN, W.; WERNER, F. Speciation of phosphorus in temperate zone forest soils as assessed by combined wet-chemical fractionation and XANES spectroscopy. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 179, n. 2, p. 168–185, 1 abr. 2016.

ROBLES, Á. et al. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy. **Bioresource Technology**, v. 300, 1 mar. 2020.

SCHOLZ, R. W. et al. Sustainable use of phosphorus: A finite resource. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 799–803, 1 set. 2013.

SIMPSON, R. J. et al. Strategies and agronomic interventions to improve the phosphorus-use efficiency of farming systems. **Plant and Soil**, v. 349, n. 1–2, p. 89–120, dez. 2011.

SMIL, V.; DOUGLAS, I. Phosphorus: Global Transfers. In: SMIL, V.; DOUGLAS, I.; MUNN, T. (Ed.). **Causes and consequences of global environmental change**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2002. v. 3, p. 536–542.

SMIT, A. L. et al. **Phosphorus in agriculture: global resources, trends, and developments**. Wageningen: Plant Research International B.V. Disponível em: < <https://edepot.wur.nl/12571> >. Acesso em: 23 dez. 2021.

TURNER, B. L. et al. Soil microbial biomass and the fate of phosphorus during long-term ecosystem development. **Plant and Soil**, v. 367, n. 1–2, p. 225–234, 20 jun. 2013.

VALLENTYNE, J. R. **The algal bowl: Lakes and man**. 1. Ed. Ottawa: Department of the Environment, Fisheries and Marine Service, 1974.

VAN DER KOOIJ, S. et al. Phosphorus recovered from human excreta: A socio-ecological-technical approach to phosphorus recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 157, n. 104744, 1 jun. 2020.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias)

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgoto**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016a. p. 211. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias)

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016b. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias)

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Urban wastewater treatment technologies and the implementation of discharge standards in developing countries. **Urban Water**, v. 4, n. 1, p. 105–114, 2002.

VON UEXKÜLL, H. R.; MUTERT, E. Global extent, development and economic impact of acid soils. **Plant and Soil**, v. 171, n. 1, p. 1–15, abr. 1995.

WRI – World Resources Institute. **Creating a Sustainable Food Future**. In. World Resources Report, **Creating a Sustainable Food Future: A Menu of Solutions to Feed Nearly 10 billion People by 2050**, 2019. Disponível em: < <https://www.wri.org/research/creating-sustainable-food-future> >. Acesso em: 21 dez. 2021.

WYNGAARD, N. et al. Phosphorus in the coarse soil fraction is related to soil organic phosphorus mineralization measured by isotopic dilution. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 96, p. 107–118, 1 maio 2016.

YE, Y. et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 159–171, 15 jan. 2017.

3. COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Resumo

O emprego de coagulação-floculação foi investigado como método auxiliar para aumento da recuperação de fósforo (P) em uma planta de tratamento de efluente de esgoto que emprega o sistema microbiológico de lodo ativado com aeração prolongada, e cuja disposição final do lodo já vem sendo estudada quanto a compostagem. Os coagulantes testados abrangeram polímeros formulados comerciais a base de taninos (Tanfloc SG®, SL® e RP 22®) e o sal inorgânico sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$). Com ensaios realizados em *jar test* foram determinados qual o coagulante, a dose (5 - 200 ppm), o ponto da planta para melhor atuação do método (decantador e saída) e o comportamento frente a perturbação do pH inicial (pHs 6, 7 e 8). O melhor desempenho e viabilidade da aplicação da coagulação-floculação foi obtida no tratamento do efluente do decantador com emprego do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Doses de até 150 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH 7 recuperaram mais de 95% do P e 48% de N- Kjeldahl, reduziram 30% da DQO, aumentaram a velocidade de decantação e reduziram a concentração dos metais pesados Mn e Zn. O enriquecimento do lodo com a maior remoção de nutrientes do efluente pode ter impacto nas concentrações do composto de lodo de esgoto. Estudos nessa frente ainda são necessários.

Palavras-chave: Recuperação, Fósforo, Esgoto, Coagulação-floculação, Taninos catiônicos, Sulfato de alumínio

Abstract

The use of coagulation-flocculation was investigated as an auxiliary method to increase phosphorus (P) recovery in a sewage effluent treatment plant that employs the activated sludge microbiological system with prolonged aeration, and whose final sludge disposal is already being studied for composting. The tested coagulants included commercially formulated polymers based on tannins (Tanfloc SG®, SL® and RP 22®) and the inorganic aluminum sulfate salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$). With tests carried out in a jar test, the coagulant, the dose (5 - 200 ppm), the plant point for the best performance of the method (decanter and effluent) and the behavior against disturbance of the initial pH (pHs 6, 7 and 8). The best performance and viability of the application of coagulation-flocculation was obtained in the treatment of the decanter using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Doses of up to 150 ppm of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at pH 7 recovered more than 95% of P and 48% of N-Kjeldahl, reduced 30% of COD, increased the decantation rate and reduced the concentration of heavy metals Mn and Zn. Sludge enrichment with increased nutrient removal from the effluent can impact sewage sludge compost concentrations. Studies on this front are still needed.

Keywords: Recovery, Phosphorus, Sewage, Coagulation-flocculation, Cationic tannins, Aluminum sulfate

3.1. Introdução

Dentre as metodologias de tratamento de efluentes de menor custo disponíveis, a coagulação-floculação talvez seja a mais empregada, vista a simplicidade e facilidade de operação. A coagulação química consiste na aglutinação e precipitação da fase dispersa de uma solução coloidal provocada pela adição de eletrólitos que anulam as forças de repulsão das

partículas na solução, aumentando a densidade e a possibilidade de decantação (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; MELIA et al., 2017). Em processos microbiológicos a ocorrência de coagulação se dá devido a matriz gelatinosa das bactérias e outros microrganismos da biomassa que tendem a capturar/aglutinar as partículas do meio (VON SPERLING, 2016b), aqui destacaremos a maior participação da coagulação química.

Sabe-se que a maior parte das partículas suspensas em efluentes apresentam carga negativa, como as espécies de matéria orgânica coloidal, nitrato, nitrito, cloreto, sulfato e ortofosfato presentes em quantidade numerosa. Por esse motivo, quando eletrólitos são empregados nesse meio, uma rápida hidrólise ocorre até o ponto isoelétrico (carga elétrica líquida igual a zero) para formar as espécies catiônicas, as quais são adsorvidas prontamente pelas partículas negativas dos coloides do efluente, resultando em uma imediata redução da carga e formação de micro-flocos (coágulos) (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014). Como todo mecanismo, a coagulação-floculação também apresenta limitantes que podem dificultar a ocorrência de formação dos coágulos, destacando-se: concentração do eletrólito, pH da solução, temperatura e forças físicas elevadas (agitação muito vigorosa) (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014). O controle operacional desses parâmetros é de suma importância para obtenção de coágulos estáveis e eficiência de remoção, ainda assim esse processo é tido como um dos mais eficientes e simples.

Dentre os eletrólitos disponíveis para essa finalidade destacam-se os inorgânicos: calcário e sais bi e trivalentes de ferro, como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 , e/ou alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alumen), WAC (cloro-sulfato de alumínio parcialmente hidrolisado) e o PAC (policloreto básico de alumínio) (GUEDES et al., 2004). Dentre esses dois metais, os produtos à base de sais de alumínio costumam apresentar maior estabilidade, sendo em muitos casos os mais empregados (GUEDES et al., 2004). Dos orgânicos, encontram-se moléculas químicas sintéticas como: poliacrilamida, ácido poliacrílico, policloreto (dialil dimetil amônio), poliamida e outros. Essas moléculas sintéticas, embora mais caras, podem atuar em uma ampla faixa de pH e em doses muito menores que os coagulantes inorgânicos (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

O lodo gerado nas estações de tratamento representa uma fonte potencial para aplicação no campo, pois já é rico em nitrogênio (N), fósforo (P), carbono orgânico e se encontram no estado sólido. No entanto, os coagulantes inorgânicos (além de contaminantes e patógenos) criam barreiras para aplicação direta na agricultura, devido aos elevados níveis de ferro e alumínio que podem ser obtidos no lodo gerado. Os orgânicos sintéticos, embora

mais eficientes, não são biodegradáveis, residindo no solo como contaminantes persistentes (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014). Por esse motivo e devido ao aumento da demanda por materiais mais biosustentáveis, os bio-coagulantes-floculantes (orgânicos naturais) tem emergido como uma alternativa promissora na substituição dos atuais coagulantes inorgânicos e orgânicos sintéticos (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

Os coagulantes orgânicos naturais disponíveis abrangem as quitosanas, taninos, gomas, alginatos de sódio e derivados de celulose. As quitosanas são biopolímeros com comportamento catiônico obtidos da desacetilação alcalina da quitina de fonte de mariscos (RENAULT et al., 2009). Os taninos comerciais são obtidos do extrato vegetal de distintas árvores como moringa oleífera e acácia negra (HAMEED et al., 2016). A quantidade de carga superficial é aumentada pelo processo de modificação química via reação de Mannich, o que faz com que predomine carga positiva em sua estrutura sem alterar sua biodegradabilidade (ÖZACAR; ŞENGİL, 2000, 2003). Gomas, alginatos e derivados de celulose são alternativas mais novas que vêm sendo aprimoradas para melhor desempenho, e tem sido apontada como opções promissoras (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

Outro processo que vem ganhando bastante atenção na recuperação de N e P em resíduos é a precipitação química da estruvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mineral composto de magnésio, amônio e fosfato, espécies químicas essas geralmente encontradas em efluentes (RECH et al., 2020; SENA; HICKS, 2018; ZHANG et al., 2018). A estruvita tem ocorrência natural nas tubulações das estações de tratamento de efluente, representando um empecilho ao sistema de tratamento, mas reconhecido a sua possibilidade de utilização no campo como fertilizante reciclado de liberação lenta, os estudos voltaram sua atenção para desenvolver sistemas que precipitem esse mineral de forma eficiente (SENA; HICKS, 2018). No entanto, a elevada diluição dos efluentes domésticos no Brasil e necessidade de controle estequiométrico dos componentes no processo para obtenção do mineral tem sido dificuldades recorrentes, tornando a adoção desse método bastante onerosa (CHRISPIM; SCHOLZ; NOLASCO, 2019).

Frente a essas duas possibilidades de recuperação dos nutrientes N e P, a coagulação-floculação e a precipitação, a coagulação vem sendo pouco empregada no Brasil com a finalidade de recuperação de nutrientes específicos, maior atenção é dada apenas a necessidade de enquadramento a legislação quanto aos níveis de disposição final (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2002). Além disso, o método de coagulação-floculação quando adotado é empregado em grande parte no tratamento de efluentes industriais como etapa

principal do tratamento, sem atenção para disposição final do lodo, que se forem empregados coagulantes adequados na etapa de geração do lodo podem resultar em condições mais adequadas ao processo de compostagem e/ou outra destinação que vise a reutilização dos nutrientes. Por conta disso, acredita-se que a coagulação-floculação tem elevado potencial a ser explorado como auxiliar na etapa secundária em plantas de tratamento de esgoto, em especial, associado a mecanismos de lodo ativado.

3.2. Material e métodos

O estudo foi conduzido na Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ-USP) em parceria com a Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios – Polo Piracicaba (APTA), tendo o efluente de esgoto oriundo da Estação de Tratamento de Esgoto – Bela Vista (ETE – Bela Vista) como matriz de estudo, todas as entidades localizadas na cidade de Piracicaba, São Paulo. A ETE – Bela Vista é responsável pelo tratamento de aproximadamente 35% do volume de esgoto doméstico e pequena parcela de efluente industrial gerada pela população da cidade (> 400 mil habitantes). O atual processo de tratamento empregado na unidade (e nas outras 3 unidades de tratamento da cidade) baseia-se no método biológico de lodo ativado por aeração prolongada.

O processo da ETE – Bela Vista, de modo simplificado, baseia-se nas seguintes etapas: (1) tratamento preliminar através de grades rotativas, peneiras e desarenadores; (2) tratamento biológico através de lodos ativados por aeração prolongada e nitrificação/desnitrificação por zonas anóxicas; (3) separação sólido líquido por decantadores circulares de fundo cônico e (4) adensamento mecanizado do excesso de lodo seguido de desidratação via centrífugas (Fig. 3.1 – Planta simplificada da ETE – Bela Vista). A disposição final do lodo na unidade já vem sendo estudada (Projeto ESALQ – APTA 2020/2021) quanto a compostagem aberta (aeróbia) como substituição aos atuais aterros sanitários. Os níveis médios de P total e N total no efluente foram de 1,08 – 1,43 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹ e 25,50 – 27,65 mg N L⁻¹ no período de 2019 – 2020, respectivamente. Ainda que essa ETE atenda a legislação para lançamento de efluentes em rios e lagos (BRASIL, 2011), os teores residuais de P e N após o tratamento ainda são em média 30 e 41% com relação ao teor de entrada, respectivamente, e podem ser ainda maiores no período de estiagem (período de menor eficiência do tratamento).

A presença de teores de P e N no efluente tratado confere a possibilidade de melhorias na unidade para maior remoção/recuperação de nutrientes, objetivo da presente pesquisa.

Para isso, foi estudado o processo físico-químico de coagulação-floculação com emprego de coagulante inorgânico a base de íons alumínio e de diferentes polímeros a base de taninos catiônicos para remoção/recuperação de P, e secundariamente N na forma de amônio ($N-NH_4^+$), como forma de enriquecimento do lodo e melhoria da qualidade do efluente tratado final.

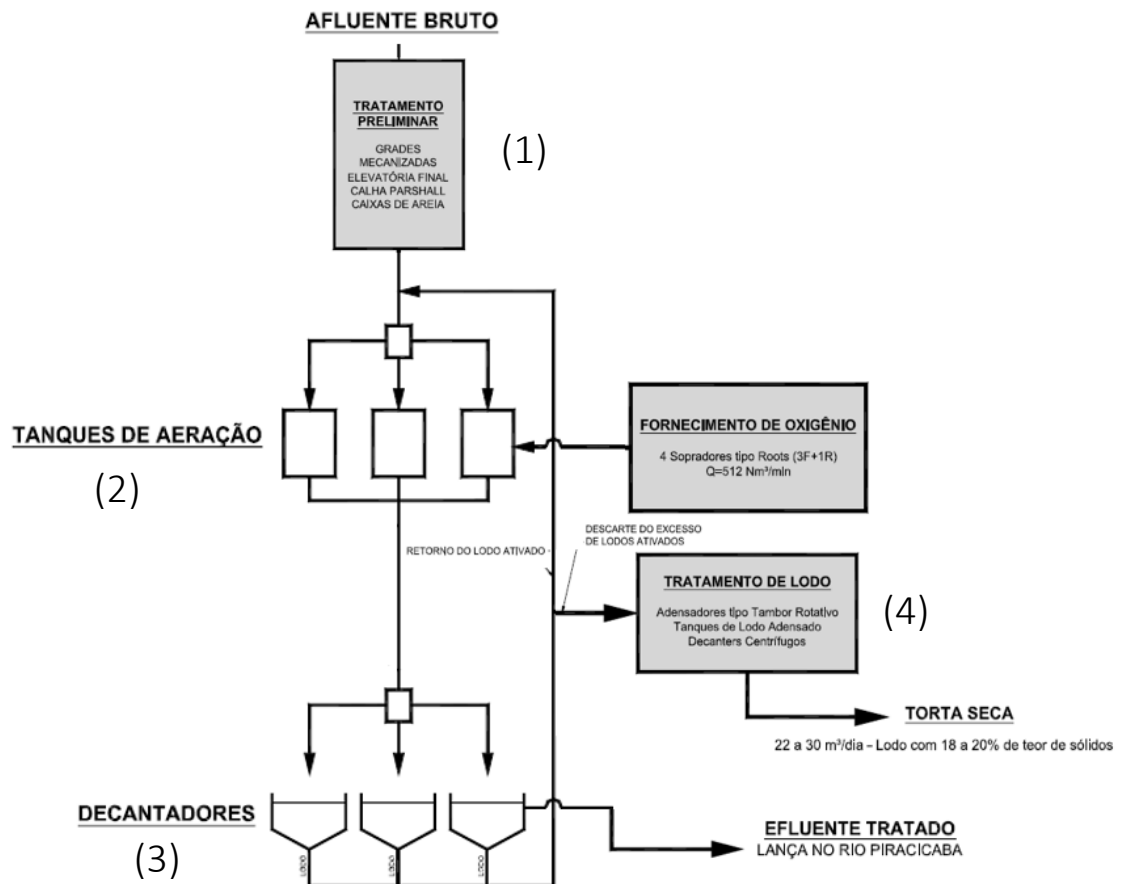


Figura 3.1 – Planta Simplificada da ETE – Bela Vista (Fonte: Adaptado de Águas do Mirante)

3.2.1. Coagulantes-floculantes

Os coagulantes e floculante utilizados foram obtidos por fornecedores comerciais e caracterizados quanto ao pH *in natura* (líquidos), pH 1% em água (1g – 100g H₂O) via potenciômetro (multiparâmetros Thermo Scientific Orion 3-Star) com eletrodo de Ag/AgCl previamente calibrado em 3 pontos (pH 4, 7 e 10) e teor de sólidos via balança de infravermelho (Bel i-thermo G163L). O sulfato de alumínio de grau analítico foi adquirido por meio de compra (Al₂(SO₄)₃.14H₂O, Synth) e os taninos catiônicos (Tanac Tanfloc SG, SL e RP 22) em solução líquida e polieletrólito aniônico (Tanac PA 0823) sólido, disponibilizados por cortesia pela

empresa Tanac S.A (Brasil). O estudo de diferentes formulados de taninos foi realizado devido as diferenças no comportamento de atuação relatadas em algumas literaturas (CAMPOS et al., 2013; HAMEED et al., 2016; WOLF et al., 2015), podendo ser uma consequência dos distintos tamanhos das cadeias poliméricas (SL > SG) e/ou mistura com coagulante inorgânico (RP 22).

3.2.2. Caracterização da matriz de estudo: efluente de esgoto

A matriz de estudo, efluente de esgoto da ETE - Bela Vista, foi coletada (abril de 2021) em amostragem única em três pontos distintos da planta: efluente (efluente bruto/entrada), central de distribuição aos decantadores (decantador) e efluente tratado (saída). O período vespertino (13 – 15h) foi selecionado para a coleta visto a ocorrência de pico na Demanda Química de Oxigênio (DQO) e concentração de sólidos totais observados em estudos prévios pela operadora (Águas do Mirante). Os volumes mínimos coletados de cada ponto foram de 2 litros, variando para volumes maiores nos pontos cujos ensaios de coagulação-floculação foram realizados (decantador e saída).

Para conhecimento das características do efluente e eficiência de tratamento da ETE os parâmetros pH, condutividade elétrica (C.E), temperatura (T) e Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias a 20 °C (DBO) foram analisados imediatamente após a coleta. O pH foi analisado imergindo o eletrodo de vidro de Ag/AgCl acoplado a potenciômetro multiparâmetros (Thermo Scientific Orion 3-Star) previamente calibrado em 3 pontos (pH 4, 7 e 10), a C.E foi analisada emergindo no efluente a sonda de condutividade conectada ao potenciômetro multiparâmetros, a temperatura foi mensurada via termômetro de mercúrio por imersão na amostra até a estabilização da medida e a DBO foi determinada pelo método respirométrico (BAIRD; EATON; RICE, 2017a). Com as amostras refrigeradas, foram posteriormente analisados DQO pelo método colorimétrico com digestão fechada (BAIRD; EATON; RICE, 2017b), N Kjeldahl pelo método de digestão ácida com sulfato de cobre e determinação por destilação (MAITI, 2004), N amoniacal (N-NH₄⁺) pelo método colorimétrico do salicilato e hipoclorito (BOWER; HOLM-HANSEN, 1980) e P total por digestão ácida e determinação colorimétrica (ABNT, 1992). Para os ensaios de desempenho foram analisados além dos parâmetros já apresentados o P na forma de ortofosfato (P orto) pelo método colorimétrico sem digestão da amostra (ABNT, 1992), sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST) por gravimetria (ABNT, 1989), sólidos sedimentáveis (SS) em cone *imhoff* (ABNT, 1988), índice volumétrico de lodo sem agitação (IVL) pelo método da proveta (VON SPERLING,

2016b), alcalinidade parcial e total por titulação potenciométrica (ABNT, 1996). Para todos os ensaios de determinação colorimétrica foi empregado o espectrofotômetro Vis (Femto 600 Plus, Femto).

3.2.3. Ensaio preliminar de *jar test*: definição de produtos e parâmetros

De forma a selecionar o coagulante-floculante mais indicado para redução dos teores de P total e N-NH₄⁺, foram realizados pré-testes em *Jar-Test* (Athon Jtat-100, 6 jarros) com os efluentes do decantador e saída.

Os efluentes foram ajustados no pH $7,0 \pm 0,1$ com auxílio de soluções 1 mol L⁻¹ de HCl e NaOH e volumes de 400 mL medido em proveta, os quais foram transferidos posteriormente para beckeres graduados de 1L. Os beckeres contendo o efluente do decantador foram submetidos a agitação rápida inicial de 200 rpm em *Jar test* e adicionadas as doses de 0, 25, 50, 100, 150 e 200 ppm (mg/L) de solução coagulante 10.000 ppm (Obs.: os formulados contendo tanino foram fornecidos na forma líquida, por isso o preparo da solução contendo ele foi realizado pesando-se a massa do formulado em balança analítica). Duplicatas foram realizadas para cada dosagem (tratamentos). Após a adição do coagulante a agitação foi mantida por 1 min. Decorrido o tempo, a agitação foi reduzida para 100 rpm e adicionado 2,5 ppm de polieletrólito aniônico PA 0823 a partir de uma solução 1000 ppm. Após a adição do floculante a agitação foi gradativamente reduzida até 30 rpm, não ultrapassando 30 segundos totais para essa operação. Após 30 segundos sobre agitação de 30 rpm a agitação foi cessada e as hélices removidas. Iniciou-se a cronometragem do tempo de decantação, medindo-se o volume da interface sólida nos tempos de 0, 5, 15, 30 e 60 min. A dose 0 ppm (controle) de coagulante foi submetido ao mesmo processo de agitação, não sendo aplicado os coagulantes e floculante (Obs.: as velocidades, tempos e doses foram determinados previamente em ensaios qualitativos, tendo a resposta visual da formação de coágulos como determinante de tratamento). O mesmo procedimento de tratamento foi realizado para o efluente de saída, diferindo apenas na adoção das doses de 5, 10, 15 e 20 ppm de solução coagulante 5.000 ppm. Como o lodo formado no efluente de saída eram apenas pequenos coágulos dispersos, não foi quantificado o volume da interface sólida formada.

Ao fim do período de decantação, alíquotas do sobrenadante (3 cm abaixo da lâmina superficial) foram coletados e analisados os seguintes parâmetros: pH final, C.E final, P total final e N-NH₄⁺ final. Frente ao fato de que em média mais de 70% do N total no efluente

estudado é composto por N amoniacal e que todas as formas de N são convertidas rapidamente em outras, optou-se por quantificar a forma $N-NH_4^+$ ao invés de N total por simplificação metodológica (método colorimétrico é mais rápido e preciso que o método de digestão seguido de destilação). Para seleção prévia dos candidatos/coagulantes para etapa de desempenho, foi estabelecida a faixa mínima de eficiência de 50% na remoção de P (percentual próximo a média alcançada pelo tratamento biológico de lodo ativado no Brasil, conforme Oliveira e von Sperling (2008)), elemento de maior interesse no estudo.

3.2.4. Ensaio de *jar test*: desempenho da coagulação-floculação

Com base no ensaio preliminar de coagulação-floculação foram selecionados dois coagulantes cujo desempenho satisfizes o critério estabelecido e o ponto da planta cuja implantação de um tratamento físico-químico de coagulação-floculação proporcionaria maior vantagem ao sistema de tratamento. Os coagulantes então selecionados foram submetidos à uma nova bateria de ensaios de *Jar Test* em maior volume (1 L de efluente) e avaliado o comportamento da variação do pH inicial do efluente no desempenho dos coagulantes para remoção de P total. Essa variação proporcionou a avaliação do desempenho de remoção/recuperação frente a perturbações de pH dentro da faixa em média observada na unidade (pH 6 – 8). Para isso, uma nova amostragem dos efluentes foi realizada (agosto de 2021) e caracterizada conforme o tópico 3.2.2.

Para avaliação do desempenho, o efluente do decantador foi ajustado no pH 6,0; 7,0 e $8,0 \pm 0,1$ com auxílio de soluções 1 mol L^{-1} de HCl e NaOH. Em triplicatas, 1 L de efluente foi colocado ao jarro de teste (Figura 3.2). Os jarros contendo o efluente foram então submetidos a agitação inicial rápida de 200 rpm e adicionadas as doses de 0, 25, 50, 100, 150 e 200 ppm de uma solução coagulante 50.000 ppm. Após a adição do coagulante a agitação foi mantida por 1 min. Decorrido o tempo, a agitação foi reduzida para 100 rpm e adicionado 2,5 ppm de polieletrólito aniônico PA 0823 a partir de uma solução 1000 ppm. Após a adição do floculante a agitação foi gradativamente reduzida até 30 rpm, não ultrapassando 30 segundos totais para essa operação. Após 30 segundos sobre agitação de 30 rpm ela foi cessada e as hélices removidas. Iniciou-se a cronometragem do tempo de decantação, medindo-se o volume da interface sólida a cada 5 min até 30 min. A dose 0 ppm (controle) de coagulante foi submetido ao mesmo processo de agitação, não sendo aplicados os coagulantes e floculante. Todos os

tratamentos foram realizados seguindo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) em esquema fatorial 5 x 3 (5 doses e 3 pHs).

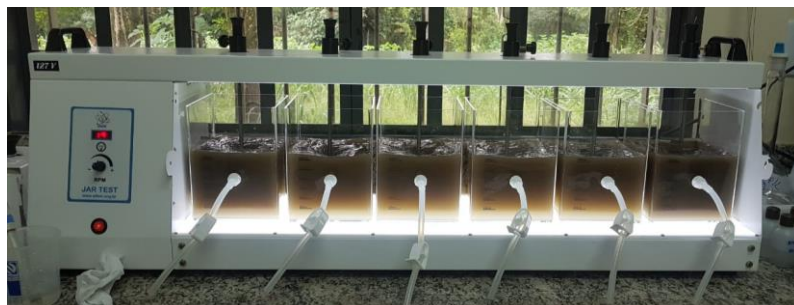


Figura 3.2 – Desempenho de coagulação-floculação em *Jar test* (Fonte: o autor)

Ao fim do período de decantação, alíquotas do sobrenadante foram coletados e analisados os seguintes parâmetros: pH final, C.E final e P total final. Os resultados foram então analisados estatisticamente por meio do software R, pacotes ExpDes e ExpDes.pt. Inicialmente foi verificada as pressuposições de normalidade (teste de *Shapiro-Wilks*) e homogeneidade (teste *Bartlett*). Quando normais e homogêneos foi verificada a existência de diferenças significativas nos tratamentos e dentro dos tratamentos, foram então submetidos os testes paramétricos de ANOVA e *Tukey*, respectivamente. Todos os testes foram realizados à 5% de significância.

3.2.5. Caracterização completa: efluente final

Obtidos e analisados os dados, as amostras do sobrenadante do efluente controle e o melhor tratamento foram submetidas a caracterização completa quanto aos seguintes parâmetros: DQO, N - Kjeldahl, P orto, alcalinidade parcial e total, concentração dos elementos alumínio (Al), arsênio (As), boro (B), bário (Ba), cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb), enxofre (S), selênio (Se), titânio (Ti) e zinco (Zn).

Os parâmetros DQO, N Kjeldahl, P orto, alcalinidade parcial e total foram analisados conforme metodologias descritas no tópico 3.2.2. A concentração dos elementos Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Se, Ti e Zn foram realizadas via espectroscopia de plasma por acoplamento indutivo (ICP-OES) com digestão ácida prévia das amostras conforme USEPA 6010A (2014).

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Características químicas e físicas dos coagulantes

As características químicas e físicas analisadas nos coagulantes seguem na Tabela 3.1.

O pH ácido *in natura* e pH a 1% foi característica comum a todos os coagulantes testados.

Tabela 3.1 – Características químicas e físicas dos coagulantes Tanfloc SG, SL, RP 22 e sulfato de Al

Parâmetro	Tanfloc SG	Tanfloc SL	Sulfato de Al	Tanfloc RP 22
pH <i>in natura</i>	1,7	1,7	-	1,5
pH 1%	2,9	2,8	3,5	3,2
% sólidos	33,65	26,26	-	28,05

*pH = potenciômetro digital e % sólidos = balança de infravermelho.

Para o caso dos taninos que foram fornecidos líquidos, o pH ácido é o resultado dos estabilizantes da formulação, conforme informado pelo fabricante (TANAC). Para o caso do sulfato de alumínio o pH ácido é justificado em grande parte pela propriedade dos íons Al^{3+} formarem compostos com hidroxilas (OH^-) quando em solução aquosa (BAJPAI, 2018), resultando no aumento da atividade dos prótons H^+ , e conseqüentemente, abaixando o pH. As espécies mais prováveis formadas em uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (10.000 ppm), como a empregada nos ensaios, são apresentadas na Tabela 3.2 por meio dos resultados obtidos pelo simulador químico Visual Minteq versão 3.1. Observa-se a provável formação de 0,00683% AlOH^{2+} , 5,60% de H^+ e apenas $7,75 \times 10^{-11}\%$ de OH^- , indicando a maior formação de compostos contendo alumínio ligado a hidroxila do que a própria hidroxila livre, o que tem reflexo direto no valor de pH.

Tabela 3.2 – Espécies e atividade dos íons em uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1%

Espécie	%	Atividade (mol L^{-1})
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	$2,48 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-9}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (aq)	$1,12 \times 10^{-12}$	$1,40 \times 10^{-14}$
$\text{Al}(\text{OH})^{4-}$	$4,8 \times 10^{-17}$	$2,09 \times 10^{-19}$
$\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$	1,34	$5,82 \times 10^{-3}$
Al^{3+}	60,31	$2,45 \times 10^{-2}$
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$4,50 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-8}$
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$	$3,32 \times 10^{-12}$	$1,63 \times 10^{-13}$
AlOH^{2+}	0,00683	$7,51 \times 10^{-6}$
AlSO^{4+}	30,82	$1,34 \times 10^{-1}$
H^+	5,60	<u>$3,05 \times 10^{-2}$</u>
HSO_4^-	0,54	$2,35 \times 10^{-3}$
OH^-	$7,75 \times 10^{-11}$	<u>$3,06 \times 10^{-13}$</u>
SO_4^{2-}	1,37	$7,89 \times 10^{-4}$

Fonte: Software Visual Minteq 3.1

Nota: Os valores apresentados são apenas ilustrativos e não devem ser tomados como absolutos, uma vez que, uma solução a 1% ultrapassa a força iônica de 1 mol L^{-1} , o que indica maior incidência de erro na simulação molecular. No entanto, a simulação com solução a 0,1%, que atende o critério, também apresentou as mesmas espécies e proporções próximas.

Quanto ao parâmetro teor de sólidos, a diferença observada pode ser o resultado da composição da formulação (composição essa não revelada pelo fabricante) e dos distintos tamanhos das moléculas que o compõem, visto que para obtenção desses taninos um processo de cationização do extrato da acácia negra é realizado via polimerização de *Mannich* (HAMEED et al., 2016), resultando em distintos tamanhos de suas cadeias carbônicas. As distintas composições e tamanhos de cadeia refletiram em diferenciado comportamento de coagulação (tópico 3.3.2).

3.3.2. Definição de produtos e parâmetros

Os resultados da caracterização química do efluente de esgoto da ETE- Bela Vista nos 3 pontos amostrados seguem na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características dos efluentes (abril de 2021) da unidade de tratamento utilizados nos ensaios iniciais de coagulação-floculação

Parâmetro	Unidade	E. bruto (Entrada)	Efluente Decantador	E. tratado (Saída)
Temp. coleta	°C	28,5	28,0	28,5
pH	-	6,40	7,15	7,30
C.E	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1112,0	992,0	928,5
DQO	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$	543,83	88,44	37,52
DBO	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$	224,0	38,0	6,5
N Kjeldhal	mg N L^{-1}	25,00	21,63	17,00
N NH_4^+	$\text{mg N-NH}_4^+ \text{L}^{-1}$	22,88	21,25	2,40
P total	mg P L^{-1}	3,51	15,16	0,31

*Temperatura: termômetro de mercúrio, pH e C.E: potenciômetro multiparâmetros, DQO: digestão fechada ácida com dicromato seguido de determinação colorimétrica, DBO: método respirométrico por 5 dias a 20°C, N Kjeldhal: digestão com sulfato de cobre, destilação e determinação titulométrica, N- NH_4^+ : método do salicilato e hipoclorito colorimétrico e P total: digestão ácida e determinação colorimétrica via azul de fosfomolibdato.

Pelos dados da Tabela 3.3 no dia e hora da amostragem a unidade apresentava eficiência de remoção de DQO e DBO de 93,10% e 97,10%, respectivamente. Os percentuais de eficiência observados condizem com a faixa de eficiência esperada para um sistema de lodos ativados de aeração prolongada, conforme Von Sperling (2016b). Remoções superiores ao apresentado na Tabela 2.1 (VON SPERLING, 2016b) foram observadas para o N Kjeldhal (32,00%), N- NH_4^+ (89,51%) e P total (91,17%), pois a unidade estudada apresenta sistema de remoção de N via nitrificação/desnitrificação proporcionada pela operação do tanque de aeração de forma a se desenvolver zonas anóxicas, favorecendo microrganismos aeróbios e anaeróbios em distintos pontos do tanque. Como resultado, a remoção biológica de P também acabou sendo favorecida, uma vez que, alternâncias entre altas e baixas concentrações de oxigênio dissolvido no efluente estimulam o crescimento e desenvolvimento de organismos acumuladores de P (OAP) (HENZE et al., 2008; VON SPERLING, 2016b), justificando assim a alta eficiência de remoção de P. Infelizmente, a alta eficiência de remoção de P e N observada no período do estudo da unidade não reflete tão bem os valores médios de remoção alcançados nos anos anteriores, 2019 (P: 73,76% \pm 24,44 e N: 58,28% \pm 11,83) e 2020 (P: 70,68% \pm 16,15 e N: 53,17% \pm 13,62), que eram menores em eficiência, o que pode ter sido o resultado de melhorias operacionais na unidade não informadas. No entanto, 17 mg N L^{-1} e 0,31 mg P L^{-1} permanecem no efluente final, o que se considerada a vazão média da unidade (342 L s^{-1}) representam 502,33 Kg N e 9,16 Kg P dos elementos por dia desperdiçados.

Vale destacar que o alto valor de P total observado no efluente do decantador (15,16 mg P L^{-1}) pode ser o resultado de particulados de menor velocidade de decantação que

permanecem em suspensão após o período de 1 h estabelecida para a decantação do efluente e coleta da alíquota. Logo, a utilização de coagulantes-floculantes nesse ponto da planta (decantador) podem aumentar a velocidade de decantação dessas partículas e proporcionar teores ainda menores de N e P no efluente final. Além disso, a remoção biológica do P combinada com coagulantes químicos podem conferir concentração abaixo de $0,1 \text{ mg P L}^{-1}$ no efluente final (HENZE et al., 2008). Pensando nisso, os dados da Tabela 3.4 apresentam os resultados dos ensaios de *Jar test* realizados com adição dos coagulantes e floculantes aos efluentes do decantador e saída.

Tabela 3.4 – Resultados dos parâmetros: variação de pH e C.E e concentração de P e NH_4^+ dos efluentes após ensaios de coagulação-floculação

Efluente decantador								
Dose (ppm)	ΔpH				$\Delta \text{C.E. } (\mu\text{S cm}^{-1})$			
	SG	SL	Al	RP 22	SG	SL	Al	RP 22
25	$-0,35 \pm 0,01$	$-0,23 \pm 0,08$	$0,15 \pm 0,21$	$-0,03 \pm 0,26$	$-10,50 \pm 5,66$	$-21,00 \pm 2,12$	$-26,50 \pm 5,66$	$-4,50 \pm 15,56$
50	$-0,28 \pm 0,07$	$-0,07 \pm 0,09$	$-0,03 \pm 0,21$	$-0,19 \pm 0,01$	$5,50 \pm 5,66$	$3,00 \pm 4,95$	$12,00 \pm 2,12$	$4,50 \pm 2,83$
100	$-0,14 \pm 0,07$	$-0,13 \pm 0,04$	$-0,12 \pm 0,08$	$-0,15 \pm 0,14$	$13,00 \pm 0,71$	$8,50 \pm 1,41$	$20,50 \pm 1,41$	$-1,00 \pm 2,12$
150	$-0,23 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,05$	$-0,30 \pm 0,06$	$-0,63 \pm 0,09$	$16,00 \pm 2,12$	$7,50 \pm 2,83$	$33,00 \pm 0,71$	$21,00 \pm 2,12$
200	$-0,76 \pm 0,01$	$-0,64 \pm 0,08$	$-1,03 \pm 0,08$	$-0,83 \pm 0,02$	$39,00 \pm 0,71$	$27,50 \pm 7,07$	$63,50 \pm 8,49$	$25,50 \pm 2,83$
N- NH_4^+ (mg L^{-1})				P (mg L^{-1})				
0	$21,25 \pm 0,18$				$15,16 \pm 0,34$			
25	$18,69 \pm 1,33$	$16,75 \pm 1,77$	$16,00 \pm 1,77$	$17,50 \pm 1,41$	$11,32 \pm 1,97$	$11,28 \pm 0,67$	$8,26 \pm 0,34$	$10,37 \pm 2,51$
50	$19,13 \pm 0,53$	$18,38 \pm 0,88$	$18,63 \pm 0,18$	$19,88 \pm 0,18$	$8,16 \pm 0,54$	$8,02 \pm 0,54$	$5,62 \pm 0,00$	$11,23 \pm 0,34$
100	$19,25 \pm 0,35$	$19,88 \pm 0,18$	$19,13 \pm 0,53$	$19,88 \pm 0,53$	$11,57 \pm 0,13$	$8,02 \pm 2,18$	$4,76 \pm 0,13$	$9,22 \pm 0,21$
150	$17,88 \pm 2,65$	$19,13 \pm 0,18$	$18,25 \pm 0,00$	$21,13 \pm 0,53$	$10,03 \pm 0,54$	$9,65 \pm 0,13$	$1,60 \pm 0,13$	$11,85 \pm 0,27$
200	$20,38 \pm 0,53$	$20,38 \pm 0,18$	$19,13 \pm 1,24$	$17,75 \pm 1,06$	$13,29 \pm 0,13$	$12,67 \pm 0,47$	$2,03 \pm 0,21$	$10,51 \pm 0,27$
Efluente saída								
Dose (ppm)	ΔpH				$\Delta \text{C.E. } (\mu\text{S cm}^{-1})$			
	SG	SL	Al	RP 22	SG	SL	Al	RP 22
5	$0,50 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,06$	$0,55 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,00$	$-2,50 \pm 2,83$	$-3,50 \pm 1,41$	$-0,50 \pm 1,41$	$-2,50 \pm 1,41$
10	$0,48 \pm 0,00$	$0,45 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,38$	$0,45 \pm 0,01$	$-0,50 \pm 4,24$	$0,00 \pm 3,54$	$5,00 \pm 0,71$	$5,00 \pm 2,12$
15	$0,45 \pm 0,04$	$0,51 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$3,00 \pm 2,12$	$3,00 \pm 0,71$	$4,50 \pm 5,66$	$2,50 \pm 0,00$
20	$0,43 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,00$	$0,50 \pm 5,66$	$1,00 \pm 0,71$	$-0,50 \pm 1,41$	$-2,00 \pm 0,71$
N- NH_4^+ (mg L^{-1})				P (mg L^{-1})				
0	$2,38 \pm 0,04$				$0,31 \pm 0,00$			
5	$0,43 \pm 0,11$	$0,70 \pm 0,42$	$0,43 \pm 0,11$	$0,70 \pm 0,25$	$0,27 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,00$	$0,26 \pm 0,01$
10	$0,80 \pm 0,64$	$1,50 \pm 0,42$	$0,83 \pm 0,39$	$1,00 \pm 0,78$	$0,26 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,00$	$0,29 \pm 0,02$
15	$1,23 \pm 0,39$	$1,28 \pm 0,46$	$1,30 \pm 0,21$	$1,20 \pm 0,49$	$0,27 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,00$	$0,19 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,00$
20	$5,68 \pm 0,25$	$4,73 \pm 0,32$	$4,98 \pm 0,53$	$3,70 \pm 0,14$	$0,25 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$

* \pm Desvio padrão, n = 2, Dose = ppm de solução coagulante adicionada, SG = Tanfloc SG, SL = Tanfloc SL, Al = sulfato de alumínio e RP 22 = Tanfloc RP 22, $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$, $\Delta \text{C.E.} = \text{C.E}_{\text{final}} - \text{C.E}_{\text{inicial}}$

Com base nos dados da Tabela 3.4 observa-se variação média de pH inferior a uma unidade de pH para todos os coagulantes e doses testadas, satisfazendo ainda a faixa de pH estabelecida pela legislação para disposição de efluente em rios e lagos (pH 5 – 9) (BRASIL, 2011). A variação de C.E, embora não seja parâmetro limitante ao descarte, aumentou com o aumento da dosagem e tendeu a ser maior para o coagulante inorgânico (sulfato de Al) no efluente do decantador. Para o caso do efluente de saída não foi observada uniformidade de distribuição na variação de condutividade, possivelmente devido à baixa dosagem, por esse motivo, ele não foi avaliado detalhadamente.

Para o caso da remoção de N amoniacal, aqui determinado em sua forma ionizada (N-NH₄⁺), para o efluente do decantador as remoções não foram superiores a 25% na melhor dose (25 ppm), ao passo que, para o efluente de saída remoções superiores a 80% foram alcançadas. Fato comum a ambos os efluentes foi a melhor resposta (maiores remoções) nas menores doses dos coagulantes testados e em determinado caso o aumento da dose aumentou a concentração N-NH₄⁺ ao meio (efluente de saída). Acredita-se que em maiores doses de coagulantes catiônicos uma certa perturbação do meio (rompimento de coágulos ou competição de íons durante a neutralização coloidal) pode ser alcançada, lançando amônio (cátion) para o meio e reduzindo assim a eficiência de remoção.

Quanto a remoção de P, objetivo da aplicação do tratamento e critério de seleção dos produtos, o sulfato de alumínio foi o mais eficiente dos coagulantes em todas as doses testadas. Para o efluente do decantador a dose de 150 ppm de sulfato de Al mostrou-se a dose para limite de eficiência de remoção, removendo em mais de 90% o P. Já o efluente de saída a máxima remoção alcançada foi inferior a 60% na maior dose analisada (20 ppm), o que pela tendência de remoção não foi capaz de atingir o pico de eficiência. No entanto, doses acima dessa ordem (> 20 ppm) para um efluente de baixa carga de P, como ocorre no efluente de saída, não se apresenta como alternativa viável a adoção de coagulação-floculação como método de remoção de P, nesse caso a adoção de mecanismos de adsorção podem ter maior eficiência.

Para exemplificação e ilustração das tendências seguem na Figura 3.3 as médias de remoção de N-NH₄⁺ e P total ao longo da dosagem dos coagulantes para os efluentes do decantador (ED) e saída (ES).

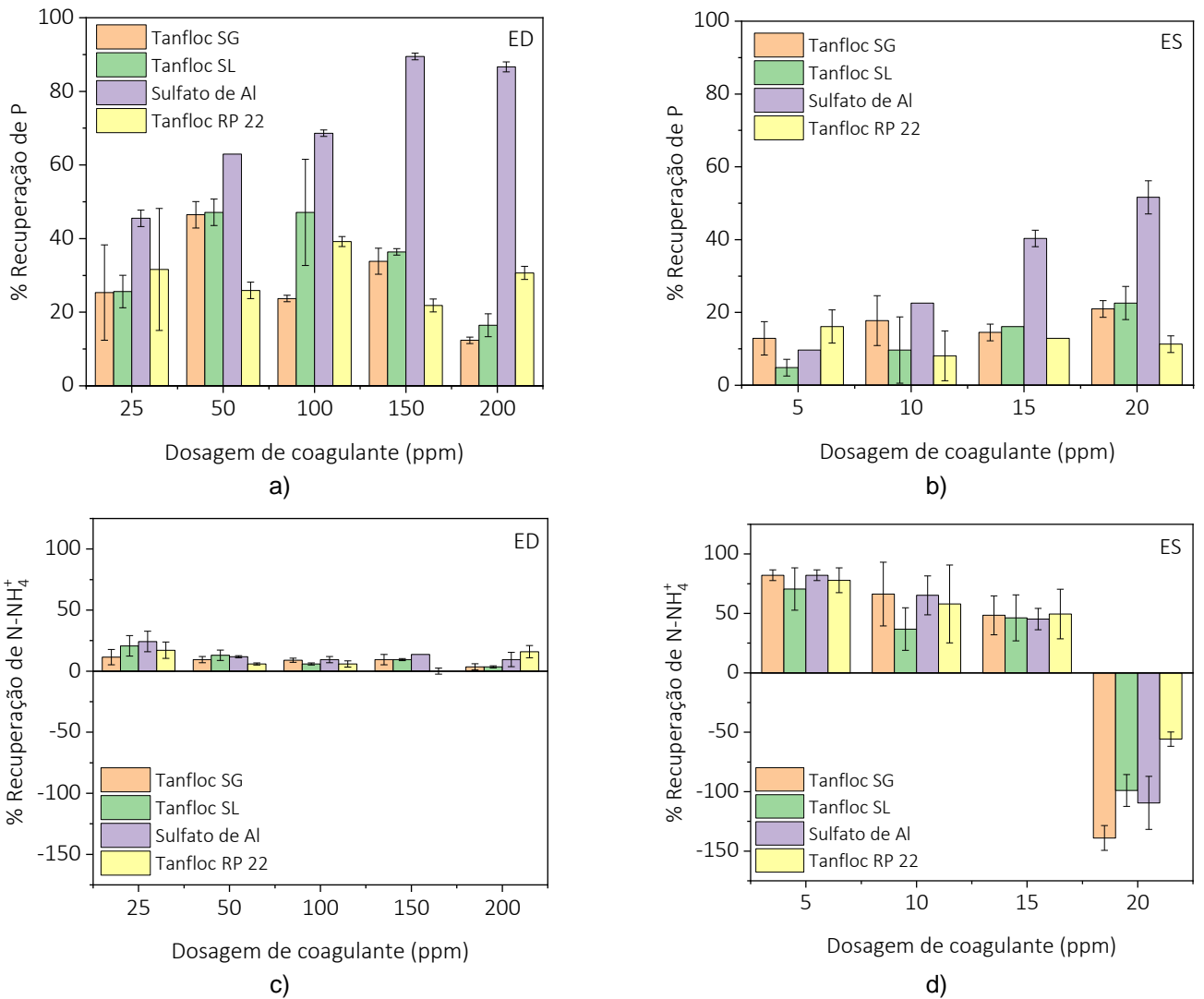


Figura 3.3 – Percentuais de recuperação de P (a e b) e N-NH₄⁺ (c e d) com diferentes dosagens de coagulante Tanfloc SG, SL, RP 22 e sulfato de Al

Nota: ED = efluente decantador e ES = efluente saída

Embora a eficiência de remoção de P total dos coagulantes a base de taninos tenha sido significativamente inferior ao coagulante a base de alumínio, a adição do Tanfloc SL proporcionou formação de coágulos visivelmente maiores, o que teve efeito direto no maior volume da interface líquida (menor volume da interface sólida) formada em menor tempo (maior velocidade de decantação) (Figura 3.4), além da fase dispersa apresentar menor coloração e turbidez se comparado aos outros tratamentos. Nessa etapa não foram calculadas as velocidades de decantação por conta da pequena quantidade de dados coletados (apenas indicativo qualitativo) que inviabilizam a realização de regressão linear, mas o menor volume da interface sólida se comparado ao controle (0 ppm) foi evidente para todos os coagulantes e

doses já nos primeiros 5 minutos de decantação, como pode ser visualizado na Figura 3.4 que apresenta o volume da interface sólida formada ao longo do tempo com diferentes dosagens de coagulantes.

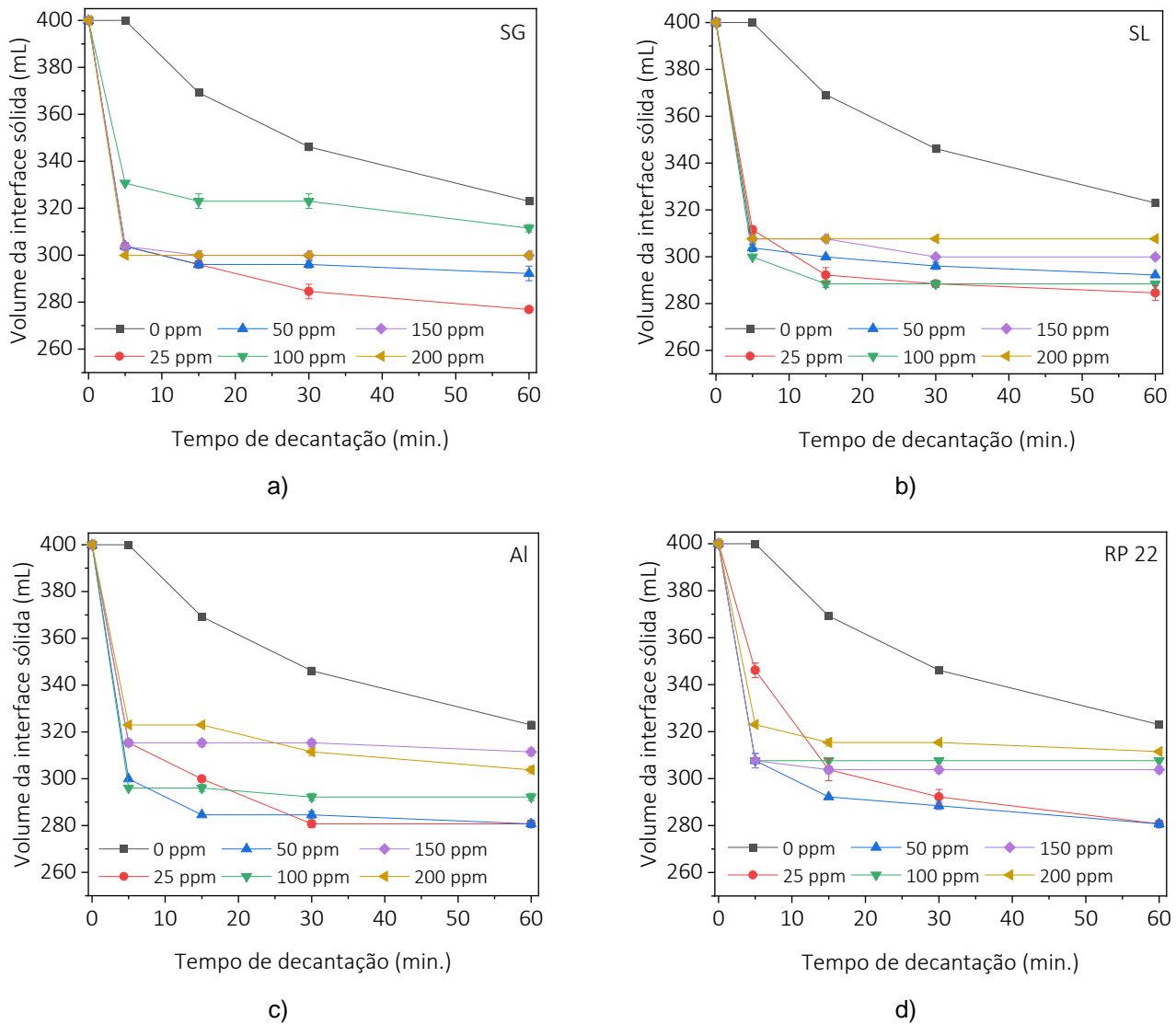


Figura 3.4 – Volumes da interface sólida para cada tempo de decantação com adição do coagulante a) Tanfloc SG, b) Tanfloc SL, c) sulfato de Al e d) Tanfloc RP 22 com diferentes dosagens

Por meio do ensaio preliminar de coagulação-floculação com os efluentes do decantador e saída verificou-se maior viabilidade de aplicação desse tipo de mecanismo ao efluente do decantador. O coagulante sulfato de Al e Tanfloc SL apresentaram-se como propostas mais indicadas a remoção de P e aumento da velocidade de decantação,

respectivamente. Por esse motivo, o ensaio de desempenho foi realizado apenas com o efluente do decantador, no qual foi avaliado o desempenho dos coagulantes sulfato de Al e Tanfloc SL frente a variação do pH inicial, simulando uma condição de perturbação do meio.

3.3.3. Desempenho das remoções/recuperações

De forma a conhecer o comportamento de atuação dos coagulantes sulfato de Al e Tanfloc SL mais detalhadamente, foi realizada uma nova coleta do efluente (agosto de 2021) e uma caracterização mais detalhada. Os resultados são apresentados na Tabela 3.5. Destaca-se aqui que o estudo de desempenho de coagulação-floculação foi realizado apenas com o efluente do decantador, e a caracterização de outros pontos (entrada e saída) visaram apenas conhecer o comportamento de eficiência da unidade.

Tabela 3.5 – Características dos efluentes (agosto de 2021) da unidade de tratamento utilizados nos ensaios de desempenho de coagulação-floculação

Parâmetro	Unidade	E. bruto (Entrada)	Efluente Decantador	E. tratado (Saída)
Temp. coleta	°C	22	22	22
pH	-	6,84	7,03	7,40
C.E	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1099	993	1013
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	427,0	53,0	50,5
DBO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	252,57	28,00	6,50
N Kjeldhal	mg N L^{-1}	43,90	14,63	15,27
N NH_4^+	$\text{mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$	25,38	10,50	11,63
P total	mg P L^{-1}	6,48	21,60	0,36
P orto	$\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$	4,57	17,65	0,24
ST	mg L^{-1}	528	4300	342
SST	mg L^{-1}	188,0	4270,0	8,5
SS	mL L^{-1}	1,5	985,0	0,1
Alcalinidade parcial	$\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$	165,86	168,13	127,23
Alcalinidade total	$\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$	274,91	227,20	163,58
IVL	mL g^{-1}	-	230,68	-

*ST = sólidos totais, SST = sólidos suspensos totais, SS = sólidos sedimentáveis, IVL = Índice Volumétrico de Lodo = $\text{SS} \cdot 10^6 / (1000 \cdot \text{SST})$

Pela nova coleta, a unidade apresentava eficiência de remoção de DQO e DBO de 88,17% e 97,43%, respectivamente, com valores próximos a coleta realizada em abril e com eficiência condizendo com o esperado para um sistema de lodos ativados de aeração

prolongada (Tabela 2.1). Para o caso do N Kjeldhal, N-NH₄⁺ e P total as eficiências de remoção foram de 65,22%; 54,18% e 94,44%, respectivamente. A menor remoção de N-NH₄⁺ comparada ao período de coleta anterior (Tabela 3.3) pode ser uma consequência das menores temperaturas observadas nessa época do ano (inverno), que desfavorecem os microrganismos responsáveis pela nitrificação (HENZE et al., 2008). No entanto, a concentração de N amoniacal ainda está dentro do estipulado pela legislação (≤ 20 mg/L) (BRASIL, 2011). Observa-se ainda que 70,52% do P do efluente de entrada encontra-se na forma de ortofosfato e que no efluente do decantador esse percentual foi elevado à 81,71%, confirmando o processo de degradação e conversão da forma orgânica em inorgânica.

Quanto aos aspectos físicos do efluente (ST, SST e SS) da unidade, observa-se SST abaixo da faixa comumente observada para sistemas de lodos ativados tanto convencional (4.500 – 5.000 mg L⁻¹), como de aeração prolongada (ligeiramente maior que 5.000 mg L⁻¹) (VON SPERLING, 2016b). Tal fato refletiu diretamente no cálculo de índice volumétrico de lodo (IVL), resultando em elevado índice (230,68 mL g⁻¹) cuja classificação é denotada como de ruim sedimentabilidade (200 – 300 mL g⁻¹) (VON SPERLING, 2016b).

Com a adição do coagulante e floculante nos ensaios de desempenho observou-se para ambos os coagulantes (sulfato de Al e Tanfloc SL), nos três valores de pH inicial (6, 7 e 8) e com aumento da dosagem (25 – 200 ppm), variação total menor que uma unidade pH, conforme Figura 3.5. Além disso, essas variações pela análise estatística fatorial dos dados não revelaram interação significativa entre pH inicial e doses aplicadas. Ou seja, na faixa de pH inicial investigada e para as doses aplicadas dos coagulantes a variação do pH do efluente não foi afetada significativamente.

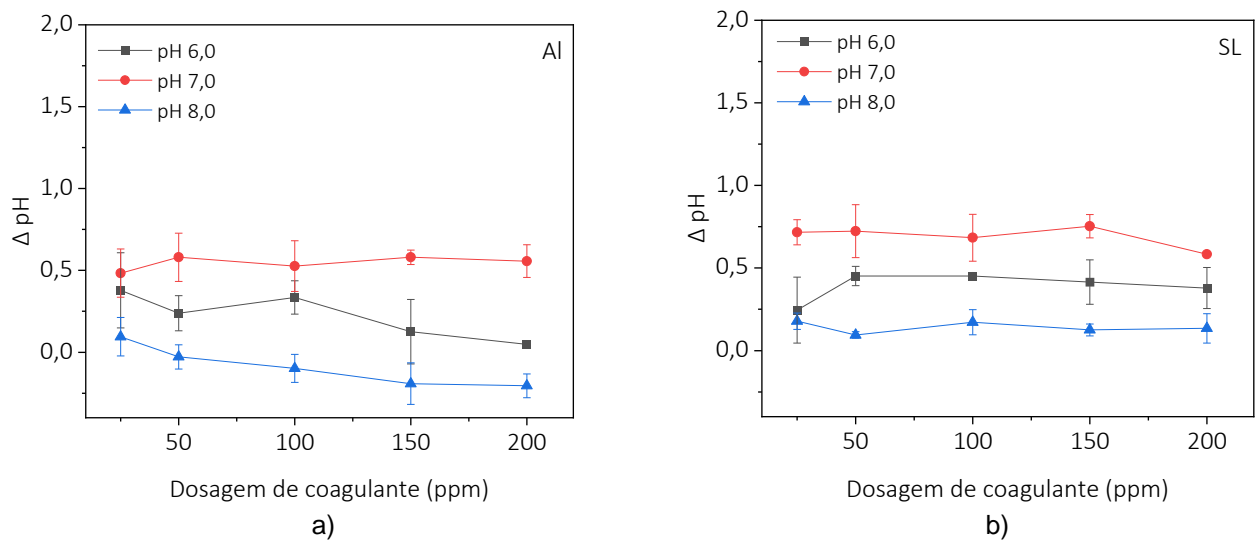


Figura 3.5 – Variações de pH ($\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) com aumento da dosagem do coagulante a) sulfato de Al (Al) e b) Tanfloc SL (SL)

Para a variação de C.E, Tabela 3.6, comportamento distinto foi observado, no qual, pH inicial e dose apresentaram interações significativas e aumento linear da C.E com aumento da dosagem. Se comparado os coagulantes entre si o sulfato de Al tendeu a aumentar mais a C.E final que o Tanfloc SL, resultado esperado de um sal inorgânico. O sulfato de Al, quando analisado de forma individual, apresentou variação de C.E em ordem decrescente conforme os pH $6 > 8 > 7$. Para o Tanfloc SL a ordem de variação da C.E foi pH $8 > 6 > 7$. Em ambos, o pH inicial 7 resultou nas menores variações de C.E, o que está diretamente relacionado ao fato que nesse pH não foi necessário correção pela adição de soluções de HCl e NaOH para atingir o pH do ensaio, refletindo diretamente no pH final do tratamento e nos comportamentos observados.

Tabela 3.6 – Variações médias de C.E ($\Delta C.E = C.E_{final} - C.E_{inicial}$) nos tratamentos de desempenho com a variação da dose de coagulante (sulfato de Al e Tanfloc SL) e pH inicial do efluente

Material	Dose (ppm)	pH inicial						Média (pH)
		6		7		8		
Al	25	-68,00	Ca	-112,00	Ec	-86,83	Eb	-88,94
	50	-51,67	Ca	-95,33	Dc	-60,83	Db	-69,28
	100	-22,00	Ba	-51,67	Cb	-40,83	Cb	-38,17
	150	-8,67	Ba	-25,33	Bb	-4,50	Ba	-12,83
	200	27,00	Aa	4,67	Ab	17,50	Aab	16,39
	Média (dose)	-24,67		-55,93		-35,10		Média (pH)
SL	25	-79,33	Db	-109,70	Dc	-65,17	Da	-84,72
	50	-67,00	Cb	-107,30	Dc	-52,17	Ca	-75,50
	100	-50,00	Bb	-69,33	Cc	-38,17	Ba	-52,50
	150	-42,00	Bb	-82,00	Bc	-13,50	Aa	-45,83
	200	-30,00	Ac	-20,00	Ab	-4,50	Aa	-18,17
	Média (dose)	-53,67		-77,67		-34,70		

*Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas = efeito dose do coagulante no pH inicial (vertical). Minúsculas = efeito pH inicial em cada dose de coagulante (horizontal).

Quanto ao parâmetro de maior interesse, a remoção/recuperação de P apresentada na Figura 3.6, para ambos os coagulantes o pH e dose tiveram interação significativa. Os percentuais de maior recuperação de P foram alcançados com a utilização de sulfato de Al, atingindo valores superiores a 90% com doses de 150 e 200 ppm (pH 7). Para o coagulante Tanfloc SL fato interessante foi a maior remoção de P ($\approx 75\%$) com emprego das menores doses, 25 e 50 ppm, o qual acima dessas dosagens (≥ 100 ppm) o acréscimo de coagulante desfavoreceu a remoção. Acredita-se que a redução no percentual de remoção de P pode ser o resultado de uma possível deterioração do lodo (rompimento de coágulos) devido ao excesso de dosagem de coagulante, fato semelhante ao abordado por Hameed (2016) quando observado aumento do volume do lodo com aumento da dosagem de tanino (> 80 ppm). Nesse mesmo artigo, remoções de no máximo 55% de P total foram alcançadas com emprego de 60 ppm de Tanfloc.

Ao observar o fator pH inicial, quando aplicado o coagulante sulfato de Al a dose de 200 ppm não foi afetada pelo pH. No entanto, doses menores de 200 ppm seguiram a ordem de eficiência de remoção decrescente: pH 7 > 8 > 6.

Para o Tanfloc SL as remoções não diferiram significativamente nos pHs 6 e 8 nas melhores dosagens (25 e 50 ppm), mas foram superiores no pH 7. A partir da dose de 100 ppm de Tanfloc SL a ordem decrescente de remoção em pH foi de 7 > 6 > 8. Sendo o pH 7 comuns a ambos os coagulantes em atingir maiores eficiências de remoção de P. Em suma, coagulante

inorgânico a partir de 100 ppm e coagulante orgânico até 50 ppm, ambos em pH 7, tiveram melhor desempenho de remoção de P.

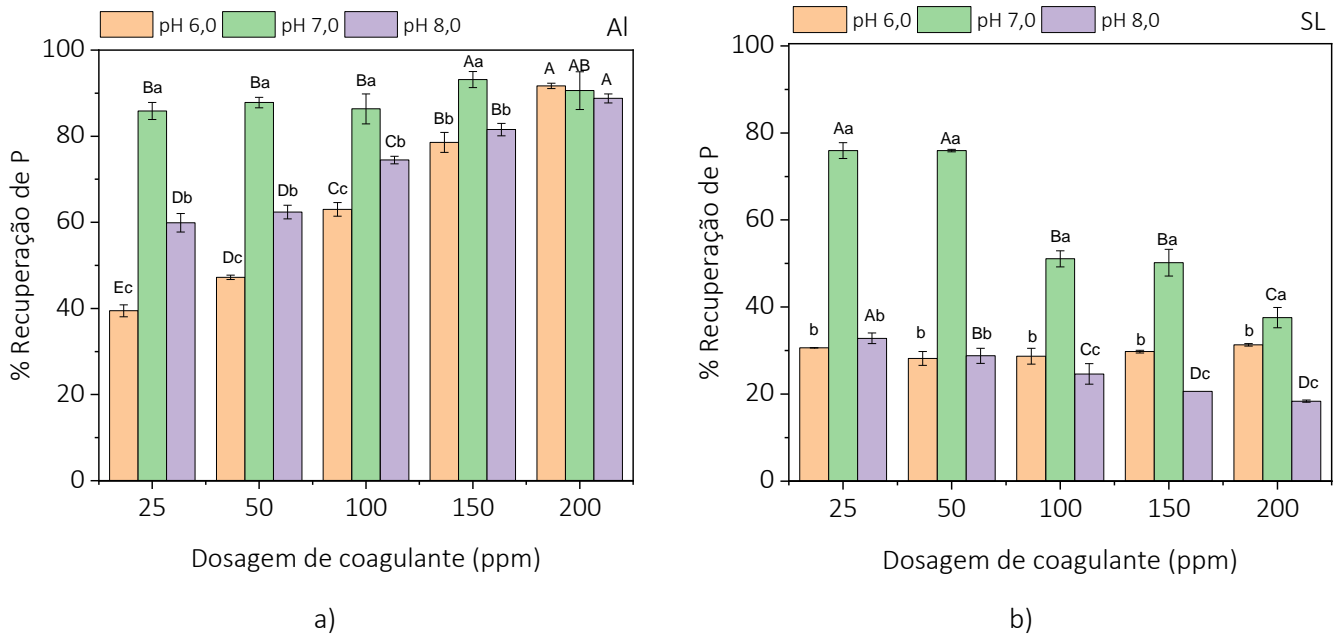


Figura 3.6 – Percentuais médios de recuperação de P nos tratamentos de desempenho com coagulante a) sulfato de Al (Al) e b) Tanfloc SL (SL) pela variação da dose e pH inicial do efluente

Nota: Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas = efeito dose do coagulante no pH inicial. Minúsculas = efeito pH inicial em cada dose de coagulante.

De modo geral, a diferença na estrutura dos lodos obtidos pelos coagulantes diferiu visualmente conforme apresentado na Figura 3.6. Com o coagulante sulfato de Al observou-se coágulos menores e presença de particulados em superfície aprisionados por pequenas bolhas de ar (particulados flotados), caracterizando flocos de menor densidade e tamanho, ao passo que com o coagulante Tanfloc SL os coágulos foram maiores, a interface líquida foi menos turva e a presença de particulados flotados quase não ocorreu. O que resultou em distintas velocidades de sedimentação apresentados na Tabela 3.7. Destaca-se aqui que os valores de velocidade de sedimentação apresentados são comparativos entre si, não devendo ser comparados com outros dados da literatura, pois foram obtidos empregando um procedimento experimental adaptado (jarro graduado). O método adaptado foi escolhido apenas para destacar os efeitos dos coagulantes para o efluente em questão, que na aplicação da metodologia padrão (proveta graduada) não respondeu bem aderindo o lodo as paredes da proveta impossibilitando a visualização do volume, o que não ocorreu pelo método adaptado.

Ressaltando que o foco do estudo foi o acompanhamento dos nutrientes e a velocidade de sedimentação veio apenas para complementar as informações de atuação.

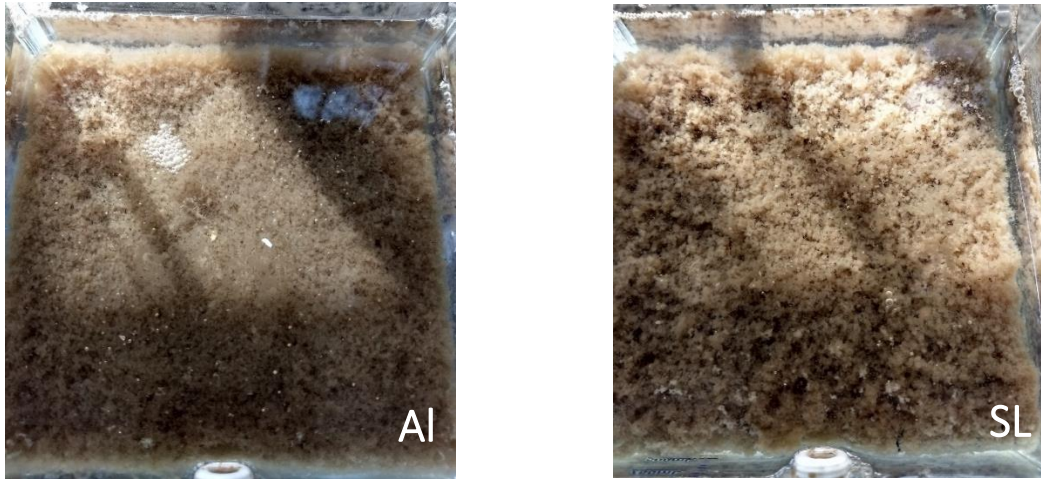


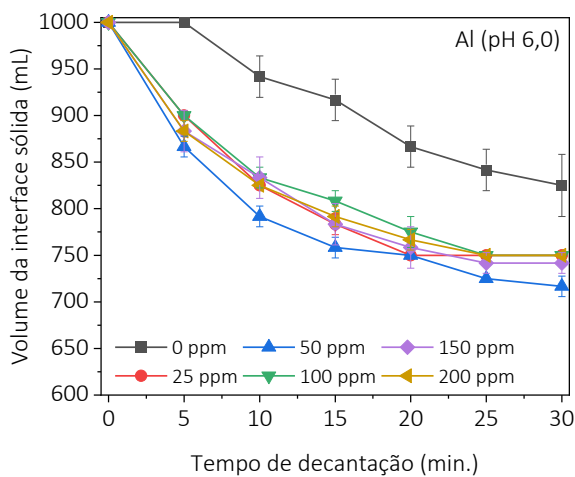
Figura 3.6 – Lodo sedimentado com coagulante sulfato de Al (Al) e Tanfloc SL (SL) (Fonte: o autor)

Pelos dados da Tabela 3.7 observaram-se maiores velocidades de decantação que o controle (0 ppm) com a utilização de qualquer das doses de coagulante testadas. No entanto, nas menores doses (25 e 50 ppm) as maiores velocidades de sedimentação foram alcançadas. Dentre os coagulantes, o Tanfloc SL (pH 6,0) proporcionou sedimentação mais rápida que o sulfato de Al (pH 7,0), mas a formação de lodo mais compacto (menor volume da interface sólida final) foi atingida pelo sulfato de Al. Os dados apresentados na Figura 3.7 exemplificam o comportamento do efluente (volume da interface sólida) ao longo do tempo para cada adição de coagulante e dão suporte as suposições apresentadas.

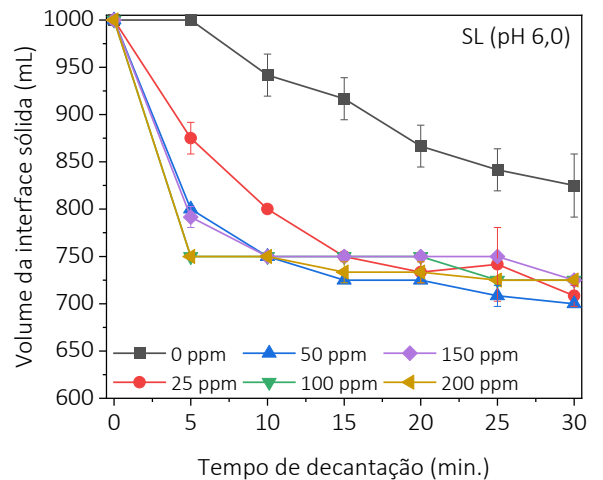
Tabela 3.7 – Velocidade média de sedimentação do lodo (mL min^{-1}) para cada coagulante (sulfato de Al e Tanfloc SL), dose e pH inicial do efluente

Dose (ppm)	Velocidade de sedimentação (mL min^{-1})**						
	Al			SL			
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8	
0		6,55 ± 1,44			6,55 ± 1,44		
25	8,04 ± 0,00	26,67 ± 0,00	8,99 ± 0,96	13,17 ± 0,48	15,00 ± 0,96	7,56 ± 0,96	
50	8,39 ± 0,48	31,67 ± 0,96	10,00 ± 0,48	25,00 ± 0,00	19,00 ± 0,96	8,75 ± 0,00	
100	7,91 ± 0,00	7,62 ± 0,00	9,70 ± 0,00	25,00 ± 0,00	11,33 ± 0,00	12,50 ± 0,00	
150	8,09 ± 0,48	7,38 ± 0,00	8,99 ± 0,00	25,00 ± 0,00	11,33 ± 0,00	15,50 ± 0,00	
200	7,68 ± 0,00	6,61 ± 0,00	9,52 ± 0,00	25,00 ± 0,00	10,00 ± 0,96	15,50 ± 0,00	
Média da dose	8,02 ± 0,26	15,99 ± 12,17	9,44 ± 0,44	22,63 ± 5,29	13,33 ± 3,67	11,96 ± 3,71	
Média Geral		11,15 ± 4,25			15,98 ± 5,81		

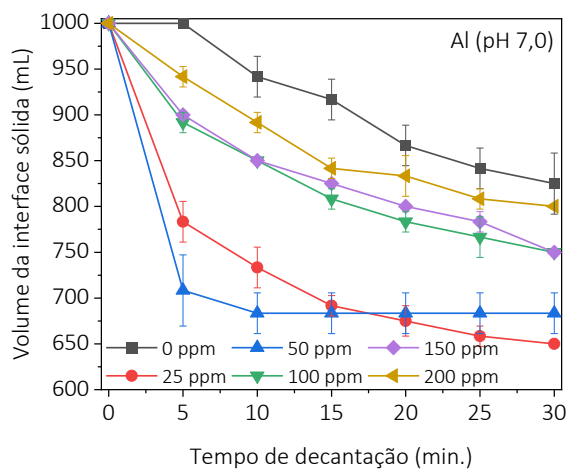
*± Desvio padrão, n = 3. **Velocidade de sedimentação estimada via regressão linear dos dados de volume da interface sólida (lodo) ao longo do tempo.



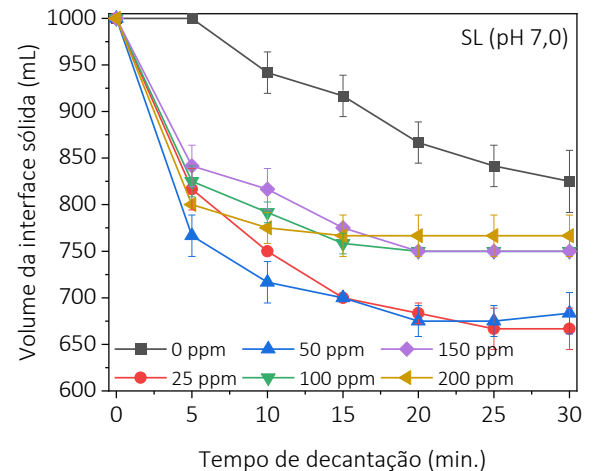
a)



b)



c)



d)

Continua...

Continuação...

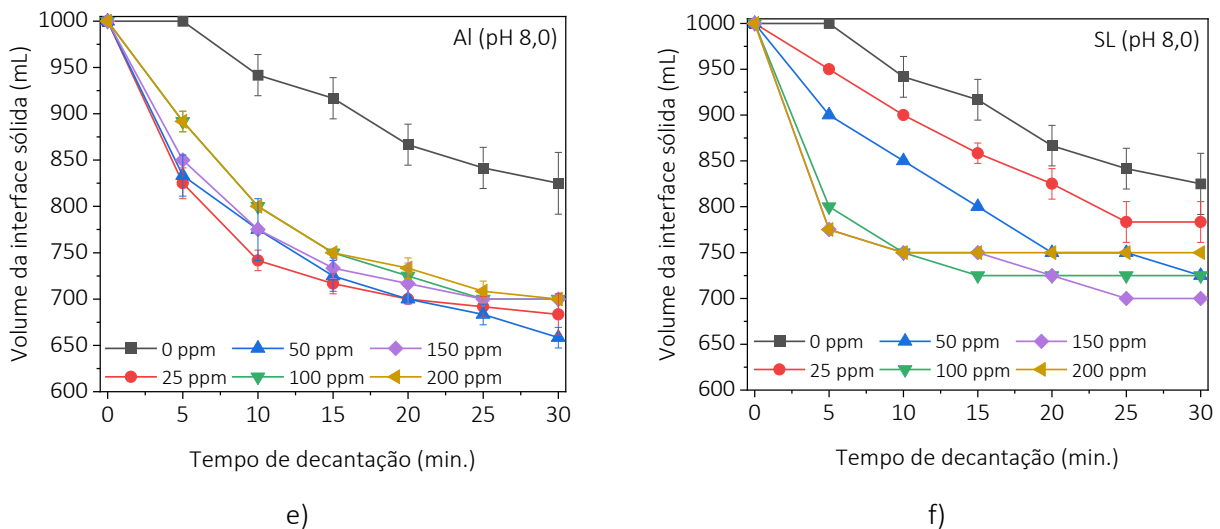


Figura 3.7 – Volumes médios da interface sólida pelo tempo de decantação nos tratamentos de desempenho com variação da dose do coagulante sulfato de Al (Al) no pH a) 6, c) 7 e e) 8 e Tanfloc SL no pH b) 6, d) 7 e f) 8

Em resumo, o coagulante sulfato de Al apresentou as maiores remoções/recuperações de P na condição de 150 ppm em pH 7,0, variação de pH não significativa, aumento de C.E inferior a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ e proporcionou aumento na velocidade de decantação. Embora no processo de sedimentação ainda sejam observados particulados em suspensão e maior turbidez visual se comparado ao coagulante Tanfloc SL, com base no critério de remoção/recuperação de P o tratamento com 150 ppm de sulfato de Al em pH 7 foi o melhor tratamento, prosseguindo para as análises de caracterização completa (tópico 3.3.4).

3.3.4. Caracterização final

Conhecido o comportamento do efluente frente a adição de coagulante-floculante na remoção/recuperação de P, o tratamento com coagulante inorgânico sulfato de Al na dosagem de 150 ppm com pH inicial 7 (pH natural do efluente, sem adição de corretivos) foi definido como o melhor tratamento segundo os critérios estabelecidos. O comportamento do coagulante frente a outros parâmetros de interesse (DQO, P orto, alcalinidade, nutrientes e metais pesados) foi realizado, com os resultados apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Caracterização completa do efluente controle (agosto de 2021) e do melhor tratamento (Al 150 ppm - pH 7) no ensaio de desempenho

Parâmetro	Unidade	CONAMA 430	Decantador	Al 150 ppm	Remoção %
pH	-	5 - 9	7,03	7,66	-
C.E	$\mu\text{S cm}^{-1}$	-	993	1080	-
DQO	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$	DBO 60 (80%)**	53,00	37,00	30,19
N Kjeldhal	mg N L^{-1}	-	14,63	7,63	47,85
N NH_4^+	$\text{mg N-NH}_4^+ \text{L}^{-1}$	≤ 20	10,50	7,55	28,10
P total	mg P L^{-1}	-	21,60	1,34	95,81
P orto	mg P L^{-1}	-	17,65	0,83	95,30
Alcalinidade parcial	$\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$	-	168,13	24,99	85,14
Alcalinidade total	$\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$	-	227,2	34,08	85,00
Al		-	0,236	0,249	-5,51
B		5,0	0,469	0,369	21,41
Ba		5,0	0,0446	0,0578	-29,60
Ca		-	37,38	41,18	-10,17
K		-	16,41	13,58	17,24
Mg	mg L^{-1} .	-	10,83	9,88	8,74
Mn		1,0	0,127	0,117	8,01
Na		-	5,65	5,83	-3,22
S		-	22,72	51,60	-127,11
Zn		5,0	0,348	0,149	57,34

*As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Ti permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento (ICP-OES).

**CETESB 8468/1976: DBO (5 dias à 20 °C) $\leq 60 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ou remoção mínima de 80%.

Pelos dados da caracterização completa do efluente controle (efluente do decantador sem adição de coagulante) e do melhor tratamento, observou-se além da remoção/recuperação de aproximadamente 96% do P, mais de 30% de remoção de DQO³, aproximadamente 48% de N-Kjeldahl e mais de 57% do metal pesado Zn. Alguns nutrientes e metais foram removidos em menor proporção (B, K, Mg e Mn) e outros tiveram sua concentração acrescida ligeiramente (Al, Ba, Ca, Na e S). Para o caso do Al e S o aumento da concentração está diretamente relacionado a presença desses íons no coagulante empregado (para o caso do S na forma de sulfato). O aumento de outros elementos (Ba, Ca e Na) pode ter sido o resultado da possível deterioração do lodo como inconveniente de doses acima de 50

³ Embora a legislação restrinja a DBO, os valores de DQO podem ser tomados como indicativo da remoção de matéria orgânica. Se a DQO já se encontra dentro da faixa estabelecida para DBO, conseqüentemente a DBO também se encontra, uma vez que naturalmente $\text{DQO} > \text{DBO}$.

ppm já relatadas no tópico 3.3.3. que afetaram diretamente a velocidade de decantação, conseqüentemente essa deterioração pode ter lançado outros nutrientes ao meio.

Fato negativo dentre os parâmetros apresentado na Tabela 3.8 foi o consumo da alcalinidade do efluente, retrato da propriedade do Al em solução (BAJPAI, 2018), que reduz o efeito tampão tornando o efluente menos resistente à perturbações de pH. Embora essa característica tenha sido observada, o parâmetro alcalinidade não é limitado pela legislação (BRASIL, 2005; 2011; SÃO PAULO, 1976), mas representa uma característica desejável em determinadas condições.

3.4. Conclusões

O emprego da coagulação-floculação como método auxiliar ao tratamento de efluente de esgoto, oriundo do sistema de lodos ativados com aeração prolongada, teve potencial para aumento da eficiência de remoção P, N- Kjeldahl, DQO/DBO e metais pesados como Zn e Mn. Além do aumento da remoção, o emprego de coagulação-floculação teve efeito direto no aumento da velocidade de sedimentação e maior compactação do lodo final. Dentre os coagulantes testados (taninos e sulfato de Al), o sulfato de Al na dosagem de 150 ppm aplicado ao efluente de pH 7 teve o melhor desempenho de remoção/recuperação de P, objetivo principal do estudo. Em unidades que já empregam sistemas de recuperação do lodo, como a compostagem na unidade estudada, o emprego da coagulação-floculação pode desempenhar aumento da concentração de nutrientes no composto, uma vez que, o destino das remoções é o lodo ao fim do tratamento. A extensão desse enriquecimento do lodo proporcionada pelas maiores remoções, e conseqüentemente a qualidade do composto de lodo de esgoto, não são encontradas na literatura, por isso estudos nessa frente são ainda necessários.

REFERÊNCIAS⁴

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10561: Águas – Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) – Método do cone de Imhoff**. Rio de Janeiro, 1988.

_____. **NBR 10664: Águas – Determinação de resíduos (sólidos) – Método gravimétrico**. Rio de Janeiro, 1989.

_____. **NBR 12772: Águas – Determinação de fósforo**. Rio de Janeiro, 1992.

⁴ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

_____. **NBR 13736: Águas – Determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico**. Rio de Janeiro, 1996.

BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; RICE, E.W. (Ed.). 5210 D. Respirometric method. In: BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; RICE, E.W. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd. ed. Washington: American Water Works Association; Water Environment Association; American Public Health Association, 2017.

_____. 5220 D. Closed reflux, colorimetric method. In: BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; RICE, E.W. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd. ed. Washington: American Water Works Association; Water Environment Association; American Public Health Association, 2017.

BAJPAI, P. Analytical and Coordinate Chemistry. In: BAJPAI, P. **Biermann's Handbook of Pulp and Paper**. 3. ed. Karpur, Índia: Elsevier, 2018. p. 427–441.

BOWER, C. E.; HOLM-HANSEN, T. A Salicylate–Hypochlorite Method for Determining Ammonia in Seawater. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 37, n. 5, p. 794–798, 1980.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 2005. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 30 dez. 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasil, 2011. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627>. Acesso em: 30 dez. 2021.

CAMPOS, J. C. et al. Evaluation of coagulation/flocculation process in the landfill leachate treatment at the Municipal Wastewater Treatment Plant. *Ambient e Water – An Interdisciplinary*. **Journal of Applied Science**, v. 8, n. 3, p. 43–53, 20 dez. 2013.

CHRISPIM, M. C.; SCHOLZ, M.; NOLASCO, M. A. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. **Journal of Environmental Management**, v. 248, p. 109268, 15 out. 2019.

GUEDES, C. D. et al. Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 715–719, set. 2004.

HAMEED, Y. T. et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 494–503, 2016.

HENZE, M. et al. **Biological wastewater treatment**. 1. ed. London, UK: IWA Publishing, 2008. v. 112.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 489–508, 1 nov. 2014.

MAITI, S. **Handbook of Methods In Environmental Studies: Water and Wastewater Analysis**. 2 ed. Jaipur, Índia: ABD Publishers, v. 1, p. 104 - 108, 2004.

MELIA, P. M. et al. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. **Chemosphere**, v. 186, p. 381–395, 1 nov. 2017.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. **Water Research**, v. 34, n. 4, p. 1407–1412, 1 mar. 2000.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 229, n. 1–3, p. 85–96, 24 nov. 2003.

RECH, I. et al. Synthesis and characterization of struvite derived from poultry manure as a mineral fertilizer. **Journal of Environmental Management**, v. 272, p. 111072, 15 out. 2020.

SÃO PAULO. **Decreto nº 8468, de 08 de setembro de 1976**, aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. São Paulo, Brasil, 1976. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1976/decreto-8468-08.09.1976.html>>. Acessado em: 09 dez. 2021.

SENA, M.; HICKS, A. Life cycle assessment review of struvite precipitation in wastewater treatment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 139, p. 194–204, 1 dez. 2018.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry**. U.S. EPA: Washington (DC), 4 rev., 2014.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 4 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016, 4 v. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

WOLF, G. et al. Application of coagulation/flocculation process of dairy wastewater from conventional treatment using natural coagulant for reuse. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 2041–2046, 2015.

ZHANG, P. et al. Biochars change the sorption and degradation of thiacloprid in soil: Insights into chemical and biological mechanisms. *Environmental Pollution*, v. 236, p. 158–167, maio 2018.

4. ADSORÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO EM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Resumo

O emprego de adsorção com distintos produtos foi investigado como método auxiliar para aumento da recuperação de fósforo (P), secundariamente nitrogênio na forma de amônio (NH_4^+), em uma planta de tratamento de esgoto que emprega o sistema microbiológico de lodo ativado com aeração prolongada, e cuja disposição final do lodo já vem sendo estudado quanto a compostagem. Uma gama de adsorventes oriundos do reaproveitamento do bagaço de cana e da zeólita comercial modificados com sais de magnésio (Mg) e cálcio (Ca) foram produzidos, caracterizados e testados, identificados pelas siglas Bio, BioMg, BC, BCMg, Z e ZCa. A seleção dos adsorventes mais adequados foi realizada com base nas características físico-químicas e ensaio de P e NH_4^+ remanescentes. Os materiais com desempenho misto de remoção (P e NH_4^+) foram então testados em efluente de esgoto em ensaios de *jar test* de forma a avaliar o desempenho em matriz real. Em desempenho, foram testadas massas de 0,5 – 7 g L⁻¹ dos adsorventes BCMg e ZCa em três pontos distintos de pH inicial (6, 7 e 8). As maiores remoções de P e NH_4^+ foram obtidas com 3 g L⁻¹ de BCMg (88% de P e 15% NH_4^+) e de 5 g L⁻¹ ZCa (60% de P e 40% NH_4^+), ambos em pH inicial 7. Além da remoção de P e NH_4^+ , o emprego dos adsorventes também reduziu em 10 – 15% DQO, 24 – 45% N-Kjeldhal e reduziram a concentração de S e de metais pesados como Ba e Mn. O enriquecimento do lodo com a maior remoção de nutrientes do efluente pode ter impacto nas concentrações do composto de lodo de esgoto. No entanto, estudos ainda são necessários.

Palavras-chave: Recuperação, Fósforo, Esgoto, Biochar de bagaço de cana modificado com Mg, Zeólita modificada com Ca

Abstract

The use of adsorption with different products was investigated as an auxiliary method to increase the recovery of phosphorus (P), secondarily nitrogen in the form of ammonium (NH_4^+), in a sewage treatment plant that uses the microbiological system of activated sludge with prolonged aeration, and whose final disposal of the sludge has already been studied regarding composting. A range of adsorbents from the reuse of sugarcane bagasse and commercial zeolite modified with magnesium (Mg) and calcium (Ca) salts were produced, characterized, and tested, identified by the acronyms Bio, BioMg, BC, BCMg, Z and ZCa. The selection of the most suitable adsorbents was carried out based on the physicochemical characteristics and testing of P and NH_4^+ remaining. Materials with mixed removal performance (P and NH_4^+) were then tested in sewage effluent in jar test tests in order to assess performance in real matrix. In performance, masses of 0.5 – 7 g L⁻¹ of BCMg and ZCa adsorbents were tested at three different initial pH points (6, 7 and 8). The highest P and NH_4^+ removals were obtained with 3 g L⁻¹ BCMg (88% P and 15% NH_4^+) and 5 g L⁻¹ ZCa (60% P and 40% NH_4^+), both at initial pH 7. In addition to removing P and NH_4^+ , the use of adsorbents also reduced by 10 – 15% COD, 24 – 45% N-Kjeldhal and reduced the concentration of S and heavy metals such as Ba and Mn. Sludge enrichment with increased nutrient removal from the effluent can impact sewage sludge compost concentrations. However, studies are still needed.

Keywords: Recovery, Phosphorus, Sewage, Mg - modified sugarcane bagasse Biochar, Ca - modified Zeolite

4.1. Introdução

Em média de 14 – 16 Mt de fósforo (P) são globalmente utilizados como fertilizante mineral na produção de alimentos, sendo 3 Mt de P diretamente excretados pelos seres humanos. Infelizmente, estima-se que 59% (1,77 Mt) do que é excretado não chegue as estações de tratamento de esgoto e dos 41% (1,2 Mt) de P que chegam aos sistema de tratamento, aproximadamente 8% (0,24 Mt) são perdidos no trajeto não recebendo tratamento, e 33% (0,99 Mt) de P realmente são tratadas pelas unidades de tratamento, gerando 26% (0,78 Mt) de P contido no lodo de esgoto e 7% (0,21 Mt) de P permanecendo no efluente devido à ausência de tratamentos mais eficazes (MELIA et al., 2017; VAN DER KOOIJ et al., 2020). No Brasil, cujo percentual de esgoto tratado é de 50,75%, os fluxos anuais de P e nitrogênio (N) são da ordem de 27,5 – 78,5 mil t de P e 235,4 – 392,3 mil t de N, respectivamente (BRASIL, 2020; MOTA; VON SPERLING, 2009). Embora ainda considerado um baixo percentual de abrangência para tratamento de esgoto (50,75%), o potencial brasileiro de exploração imediata para reciclagem de nutrientes é um pouco maior animador que a média do cenário global (33%).

Com base nos 7% (0,21 Mt) de P que permanecem no efluente devido à baixa eficiência das estações de tratamento (VAN DER KOOIJ et al., 2020), a adsorção se mostra uma alternativa interessante para recuperação de P no efluente tratado (efluente encaminhado aos rios). A sorção, ou adsorção, se refere ao processo pelo qual átomos, moléculas ou íons são retidos na superfície de sólidos através de interações de natureza química ou física. Basicamente, a possibilidade de cultivar alimentos e garantir a vida na terra depende desse fenômeno, sendo a base da dinâmica de nutrição das plantas. Devido a sua elevada eficiência e grande número de materiais disponíveis (adsorventes), esse processo também é muito adotado no estudo de recuperação de nutrientes e na remoção de contaminantes no tratamento de águas (LOGANATHAN et al., 2014; RATHI; KUMAR, 2021).

Por serem numerosos, estabeleceu-se uma classificação, dos quais destacam-se: mecanismo de interação, espécie química (inorgânica e orgânica) e material de origem (natural, sintético, resíduo industrial ou biológico) (LOGANATHAN et al., 2014). Dentre os mecanismos de interação, são conhecidos cinco principais: troca de íons (reversível/superfície de esfera externa), troca de ligante (irreversível/superfície de esfera interna), ligação de hidrogênio (interações H-O), precipitação em superfície (ocorrência de precipitação na presença de íons de cálcio, ferro, alumínio e zinco) e difusão (movimentação no interior dos microporos do

adsorvente governado pela diferença de concentração) (LOGANATHAN et al., 2014). Na remoção específica de fosfato numerosos adsorventes têm sido usados, dentre eles bentonitas, zeólitas, biochar, argilas e diatomitas, variando em eficiência devido as características químicas e físicas dos materiais (grupo funcional de superfície, área superficial, porosidade, processo de modificação etc.) e em grande parte modificados para potencializar o efeito de adsorção (DAI et al., 2020; DIONISIOU; MATSI; MISOPOLINOS, 2013; GŁADYSZ-PŁASKA, 2017; ZHANG et al., 2019). As condições ambientais como pH, fração sólido/líquido, presença de íons competitivos, temperatura e método utilizado para sorção (coluna, tanque agitador de fluxo contínuo, etc.) também são importantes fatores considerados que influenciam fortemente o emprego do método de adsorção (LOGANATHAN et al., 2014).

Dentre os principais adsorventes empregados destacam-se as classes dos inorgânicos [óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos e hidróxidos de cálcio (Ca) e magnésio (Mg), hidróxidos duplo lamelares – HDL, minerais zeólita, etc], orgânicos (carvão ativado, resinas de troca aniônica, derivados de celulose, alumina, etc), subprodutos industriais (lama vermelha, escórias, cinzas volantes, etc) e biomassas vegetais (cinzas de arroz, bagaço de cana, biochar, etc) (BACELO et al., 2020; LOGANATHAN et al., 2014). A possibilidade de utilização até a exaustão com posterior recuperação via regeneração (dessorção) é uma das características de grande interesse na utilização do processo de adsorção (LOGANATHAN et al., 2014).

Atualmente as zeólitas, mineral cristalino de alta porosidade composto predominantemente por alumínio (Al), oxigênio (O) e metais como titânio (Ti), estanho (Sn) e zinco (Zn) tem ganhado bastante atenção no meio científico devido a grande propriedade de superfície e abundância (SHI et al., 2017; WENDLING et al., 2013). A elevada porosidade desse material e alta capacidade de troca catiônica tem sido empregada na remoção de contaminantes em tratamento de água e resíduos industriais (CHOI et al., 2012; SHI et al., 2017). Dentre os maiores contaminantes removidos encontram-se o N na forma de amônio (NH_4^+) e íons metálicos como sódio (Na), potássio (K), Mg e Ca (SHI et al., 2017). Devido a predominância de cargas negativas em sua estrutura, as zeólitas naturais apresentam baixa remoção de P. No entanto, tratamentos químicos e físicos de modificação das cargas superficiais em seus poros tem revertido esse aspecto, viabilizando o emprego das zeólitas na remoção de P em meio aquoso (GUAYA et al., 2015; MITROGIANNIS et al., 2017; PHAM et al., 2019).

As biomassas de diversas fontes como: resíduos florestais, algas, lodo de efluente, esterco e sólidos orgânicos municipais, quando submetidas a tratamento térmico com privação de oxigênio podem gerar um material poroso e adsorvente denominado “biochar”, ou biocarvão. Devido a essas fontes diversas e de baixo custo, o biochar tem sido amplamente estudado em inúmeras aplicações: purificação de água em processos metalúrgicos, aplicado ao solo visando melhoria da fertilidade, adsorvente de gases poluentes de efeito estufa, suporte na introdução de enzimas no solo e com menor atenção, aplicado ao tratamento de recuperação de nutrientes em efluentes (GUO; LIU; ZHANG, 2020; MATUŠTÍK; HNÁTKOVÁ; KOČÍ, 2020; MELO et al., 2022; MOR; CHHODEN; RAVINDRA, 2016; NOVAIS et al., 2018; PANDEY; DAVEREY; ARUNACHALAM, 2020; XIANG et al., 2020). No entanto, assim como a zeólita na sua forma pura, o biochar também apresenta carga majoritariamente negativa (YANG et al., 2020; YUAN; XU, 2011), cuja inversão da carga de superfície tem sido realizada com a impregnação da sua estrutura porosa com sais contendo metais como ferro (Fe), Al, Zn, Ca, Mg, entre outros, o que tem resultado em aumento significativo da capacidade de adsorção de P (FANG et al., 2014, 2015a, 2020; LI et al., 2017; MELO et al., 2022; NARDIS et al., 2021; NOVAIS et al., 2018; PINTO et al., 2019; ZHANG et al., 2012).

As zeólitas e o biochar modificados são produtos promissores no estudo da recuperação de nutrientes de efluentes domésticos, uma vez que são abundantes, tem adsorção como processo de remoção e são de menor custo se comparado a outros materiais comerciais (carvão ativado). A falta de estudos do potencial do enriquecimento do lodo na presença de adsorventes carregados com nutrientes oriundos do efluente (com N, P e cátions metálicos) em processos de recuperação posteriores, como compostagem do lodo e incineração/termoquímica são escassos ou até mesmo inexistentes. Conseqüentemente, estudos com emprego desses materiais no tratamento e recuperação de N e P no cenário brasileiro são necessários, por isso a presente pesquisa avança nessa frente.

4.2. Material e métodos

Em uma parceria entre a Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ-USP) e a Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios – Polo Piracicaba (APTA) foi realizado o estudo. Como matriz de investigação foi empregado o efluente de esgoto oriundo da Estação de Tratamento de Esgoto – Bela Vista (ETE – Bela Vista), sendo todas as entidades envolvidas localizadas na cidade de Piracicaba, São Paulo.

A ETE – Bela Vista é responsável pelo tratamento de aproximadamente 35% do volume de esgoto doméstico e pequena parcela de efluente industrial gerada pela população da cidade (> 400 mil habitantes). O atual processo de tratamento empregado na unidade baseia-se no método biológico de lodo ativado com aeração prolongada. Os níveis médios de P total e N total no efluente de entrada tem sido 1,08 – 1,43 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹ e 25,50 – 27,65 mg N L⁻¹ no período de 2019 - 2020, respectivamente. Ainda que essa ETE atenda a legislação para lançamento de efluentes em rios e lagos (BRASIL, 2005, 2011), os teores residuais de P e N após o tratamento ainda são da ordem de 30 e 41% com relação ao teor de entrada, respectivamente.

O processo da ETE – Bela Vista, de modo simplificado, baseia-se nas seguintes etapas: (1) tratamento preliminar através de grades rotativas, peneiras e desarenadores, (2) tratamento biológico através de lodos ativados por aeração prolongada e nitrificação/desnitrificação por zonas anóxicas, (3) separação sólido líquido por decantadores circulares de fundo cônico e (4) adensamento mecanizado do excesso de lodo seguido de desidratação via centrífugas (Fig. 3.1 – Planta simplificada da ETE – Bela Vista). A disposição final do lodo na unidade já vem sendo estudada (Projeto ESALQ – APTA 2020/2021) quanto a compostagem aberta (aeróbica), como substituição aos aterros sanitários, e um estudo da introdução da coagulação-floculação como método auxiliar ao tratamento foi realizado em escala de bancada na primeira etapa da presente pesquisa.

A presença de P e N na água tratada confere a possibilidade de melhorias na unidade e recuperação de nutrientes, objetivo do estudo. Para isso foi estudado o processo físico-químico de adsorção (em união ao estudo prévio de coagulação-floculação), no qual, foi realizada a produção, caracterização e estudo das propriedades de adsorção de diferentes materiais obtidos por meio da modificação química e térmica do bagaço de cana e do mineral zeólita para maior seletividade à remoção/recuperação de P, e secundariamente N na forma de amônio (N- NH₄⁺), como forma de enriquecimento do lodo e melhoria da qualidade da água tratada.

O bagaço utilizado foi cedido pela usina de álcool e açúcar Granelli, no município de Charqueada - SP (safra maio-novembro 2020) e a zeólita foi disponibilizada pela empresa Celta Brasil via cortesia. O processo de tratamento térmico que exigiu a utilização de forno acoplado a atmosfera de nitrogênio gasoso (N₂) foi realizado em parceria com o pesquisador do Instituto

de química do campus Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira (FFCLRP-USP).

4.2.1. Adsorventes: Bagaço de cana e zeólita modificados

a) Biocarvões obtidos pelo processamento do bagaço de cana (Bio, BC, BioMg e BCMg)

O processo de obtenção do bagaço de cana modificado com sal de magnésio foi baseado na proposta apresentada por Fang (2020) com modificações:

Preparo prévio do bagaço: O bagaço de cana coletado (agosto de 2020) foi seco em estufa (Tecnal 394/4) por 24 h a 95°C e armazenado. Parte do bagaço seco foi então lavado em água deionizada, seco novamente à 90°C até massa constante e triturado em moinho de facas (Fortinox Star FT 80) com peneira de 2 mm.

Modificação/impregnação do bagaço: O bagaço então lavado, seco e peneirado foi imerso em solução 3,18 mol L⁻¹ de cloreto de magnésio dihidratado (MgCl₂.2H₂O) na proporção sólido: líquido de 1:3 (bagaço: solução) e deixado em repouso por 2 h. Posteriormente, o bagaço impregnado com MgCl₂ foi drenado e seco em estufa à 90°C até massa constante.

Obtenção do BioMg: O bagaço modificado/impregnado foi submetido a pirólise a 450°C ± 2°C (5°C min⁻¹) por 1 hora em forno tubular em atmosfera de N₂ com vazão de 2,5 L min⁻¹. O tempo de processamento foi cronometrado a partir da estabilização da temperatura. Decorrido o tempo de pirólise o forno foi desligado e mantido fechado até temperatura ambiente. Posteriormente, o material pirolisado foi macerado levemente em almofariz com pistilo e lavado em funil com papel de filtro de filtragem lenta até que a condutividade da água de lavagem estivesse < 200 µS cm⁻¹. O mesmo processo de pirólise foi realizado com o bagaço lavado, triturado e seco sem modificação, denominado de Biochar (Bio).

Obtenção do BCMg: tendo em vista a falta de uniformidade e detalhes nas literaturas frente ao processo de expulsão dos gases na obtenção do biochar, que de modo geral emprega os termos pirólise (apenas), pouco (*little*), limitado (*limited*) ou sem (*no oxygen*) a presença de oxigênio (AHMAD et al., 2014; FANG et al., 2015a; POGORZELSKI et al., 2020; XIAO; CHEN, 2015), realizou-se o processamento térmico do bagaço modificado em cápsula de porcelana em mufla

(Fornitec F2-DM) à $450 \pm 7^\circ\text{C}$ ($30^\circ\text{C min}^{-1}$) apenas com orifício de saída de fuligem aberto conforme condições de aquecimento/resfriamento adotadas para o BioMg. Esse estudo adicional, visou entender o real impacto e vantagem da inserção de atmosfera inerte (N_2) e/ou restrição do oxigênio (mufla) na eficiência (adsorção) do produto modificado, estudo esse indisponível nas literaturas consultadas. Da mesma forma foi processado o bagaço lavado, triturado e seco (sem modificação), denominado pela sigla 'BC'.

b) Zeólitas (Z e ZCa):

O processo de obtenção da zeólita modificada com sal de cálcio foi baseado na proposta apresentada por Zhang (2019) com modificações:

Preparo prévio da zeólita: a zeólita comercial (#325 $\approx 44 \mu\text{m}$) foi lavada cinco vezes com água deionizada em sistema de filtração a vácuo com papel de filtro de filtragem lenta. Posteriormente, o conteúdo retido no filtro foi seco em estufa à 105°C até massa constante, o produto dessa etapa foi denominado pela sigla 'Z'.

Modificação/impregnação da zeólita: a zeólita lavada e seca foi imersa em solução de cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção sólido: líquido de 1:50 (zeólita: solução) e agitada por 3 horas em mesa orbital (Marconi MA 140) em rotação suficiente para sua total suspensão. Em seguida a mesma foi filtrada e lavada três vezes com água deionizada (1: 50 cada porção) para remoção do excesso de CaCl_2 não incorporado a estrutura.

Obtenção da ZCa: Por fim, a zeólita filtrada e lavada foi seca em estufa à 105°C overnight. A zeólita então impregnada com CaCl_2 foi tratada termicamente em cadinho de porcelana à $350 \pm 7^\circ\text{C}$ ($30^\circ\text{C min}^{-1}$) por 3h, o produto foi denominado pela sigla 'ZCa'.

4.2.2. Caracterização física e química dos adsorventes

Os adsorventes produzidos foram caracterizados quanto a composição química: carbono (C) e nitrogênio (N) para os biocarvões via análise elementar por combustão (Leco TruSpec CN), e silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) para a zeólita, via espectroscopia de fluorescência de raio-X. O P total e P solúvel em água (P solúvel) foram realizados para ambos os tipos de materiais. Para o P total foi realizada digestão prévia da amostra com água régia (3 HCl: 1 HNO_3)

até cessar o desprendimento de gases castanhos, ao passo que o P solúvel foi realizado a partir do extrato de uma alíquota da amostra com água deionizada a 40 °C. P total e P solúvel foram então determinados pelo método colorimétrico de azul de fosfomolibdênio conforme métodos oficiais de análise de fertilizantes e corretivos do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2014) e quantificado em espectrofotômetro Vis (Femto 600 Plus). Os elementos Magnésio (Mg), Cálcio (Ca) e Potássio (K) foram determinados por digestão ácida em sistema aberto conforme USEPA 3050B (1996) e quantificados via espectroscopia de plasma por acoplamento indutivo (ICP-OES).

A caracterização física e físico-química dos adsorventes foi realizada conforme: pH e condutividade elétrica (C.E) à 1% (1g para 100g H₂O) em água deionizada após 24 h de estabilização, ponto de carga zero (PCZ) pelo método salino com KNO₃ (BAKATULA et al., 2018), espécies ácidas na superfície (titulação Boehm) conforme Goertzen (2010) e Oickle (2010); com tratamento inicial ácido da amostra conforme Fidel (2013); distribuição de tamanho de partícula (DTP) por espalhamento de luz (Mastersizer 3000E, Malvern), área superficial específica (ASE), volume de poro (VP) e diâmetro médio de poro (\varnothing P) por isoterma de adsorção/dessorção de N₂ de Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Quantachrome Nova 2000e) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). As análises de pH, C.E, pH_{pcz} e titulação Boehm foram realizadas em duplicata. Frente a desvios maiores de 5% foi realizada uma terceira medida.

O ponto de carga zero foi realizado adicionando-se 0,02 g \pm 0,0001 g de cada material adsorvente em 10 tubos centrífuga de 100 mL. Em cada tubo foram adicionados 40 mL de solução de KNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Os tubos foram então ajustados nos pHs 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 \pm 0,1 com auxílio de solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹ (para o BCMg também foi realizado o pH 12). Com o pH ajustado os tubos foram então submetidos a agitação a 150 rpm em mesa agitadora orbital até que o equilíbrio de pH fosse atingido (aproximadamente 24h). Atingida a estabilização, o pH final foi registrado e a diferença com o pH inicial foi calculado. O pH_{PCZ} foi determinado graficamente pelo ponto de interseção com o eixo y = 0 dos dados de pH inicial versus variação de pH (Δ pH).

A análise das espécies ácidas (titulação Boehm) na superfície dos materiais adsorventes foi realizada em 3 etapas:

Etapa 1 – remoção ácida das cinzas: o material foi adicionado em Erlenmeyer de 250 mL e introduzida solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ na relação de 50 mL de solução por grama (g) de amostra. A amostra em solução foi agitada por 24 h em mesa agitadora orbital em velocidade

suficiente para suspensão completa dos sólidos. Posteriormente, o sólido foi recolhido em papel de filtro de filtração lenta em sistema de filtração a vácuo e lavado com 2 porções de solução CaCl_2 1 mol L^{-1} e 4 porções de água deionizada (volumes respeitando a relação 50 mL g^{-1} amostra). O sólido lavado foi então seco em estufa à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e quando seco armazenado em dessecador.

Etapa 2 – reação com as bases: $1 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ do sólido livre de cinzas foi introduzido em 3 tubos centrífuga de 100 mL e adicionado 50 mL das soluções de NaOH, Na_2CO_3 e NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em cada tubo, individualmente, e em duplicata para cada solução. O conjunto foi agitado em mesa agitadora orbital por 24 h, velocidade suficiente para suspensão completa dos sólidos, e filtrado em filtro membrana $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ acoplado a um sistema de filtração a vácuo. O filtrado (extrato) foi recolhido em recipiente de polietileno e armazenado em geladeira (máximo de 24h).

Etapa 3 – Neutralização, degaseificação e titulação: a partir de cada extrato foi pipetado 10 mL para Erlenmeyer de 100 mL e adicionado 20 mL de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ aos extratos de NaOH e NaHCO_3 e 30 mL da mesma solução ao extrato de Na_2CO_3 (volumes para neutralização estequiométrica). Os conjuntos contendo os extratos de NaHCO_3 e Na_2CO_3 foram então degaseificados por borbulhamento com N_2 gasoso por 1h ($2 - 3 \text{ bolhas s}^{-1}$ ou bolhas de 1 mm através de agulha cirúrgica emersa no líquido). Decorrido o tempo de degaseificação, a cada Erlenmeyer (incluindo o extrato de NaOH) foi adicionada 2 gotas de solução indicadora fenolftaleína e titulado com solução de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ até o aparecimento de coloração levemente rósea permanente. O mesmo procedimento foi realizado para os brancos (a partir da Etapa 3). Os volumes gastos de titulantes foram então convertidos em mmol da espécie ácida por grama de amostra (mmol g^{-1}). Durante todo o processo a entrada de ar foi evitada pela obstrução dos orifícios dos recipientes com filme Parafilm®.

4.2.3. Definição de materiais, parâmetros de tratamento e termodinâmica de adsorção de fósforo

A pré-seleção dos adsorventes obtidos (Bio, BioMg, BC, BCMg, Z e ZCa) (tópico 4.2.1) e caracterizados (tópico 4.2.2) foi realizada via análise de P remanescente (P_{rem}) e amônio remanescente ($\text{NH}_4^+_{\text{rem}}$). O objetivo desse estudo foi selecionar os materiais mais eficientes na remoção de P e NH_4^+ . Embora não seja comum a avaliação de $\text{NH}_4^+_{\text{rem}}$ e, portanto, não hajam

metodologias bem estabelecidas, realizou-se o mesmo procedimento de P_{rem} comumente aplicado à análise de solos (ALVAREZ V et al., 2000) para o NH_4^+ , substituindo-se o sal contendo fosfato por um sal contendo amônio.

Para análise do P_{rem} , a massa de $0,5 \text{ g} \pm 0,0001$ dos adsorventes Bio, BioMg, BC e BCMg e $2,0 \text{ g} \pm 0,0001$ de Z e ZCa foi adicionada a tubos centrífuga de 100 mL. Aos tubos foram adicionados 50 mL de uma solução padronizada de KH_2PO_4 60 mg L^{-1} (KH_2PO_4 previamente seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h) com pH ajustado para $7,0 \pm 0,1$ com auxílio de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O ajuste do pH da solução contendo P teve como objetivo simular o pH médio observado no efluente da unidade em estudo (ETE – Bela Vista). No entanto, como nessa faixa de pH o $CaCl_2$ empregado para estabilização da medida e geralmente empregado na solução de fosfato precipita com este formando o mineral apatita (pouco solúvel em água), não foi possível introduzi-lo na solução. A solução contendo os adsorventes foram então agitados em mesa orbital à 270 rpm por 3 horas. Decorrido o tempo, as soluções foram mantidas em repouso para equilíbrio de adsorção totalizando 24 h de contato, posteriormente centrifugadas (Fanem Excelsa II 206 BL) à 4000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi então pipetado e analisado o P_{rem} pelo método colorimétrico do azul de fosfomolibdato (MAPA, 2014).

O mesmo procedimento foi realizado para análise do $NH_4^+_{rem}$. No entanto, 50 mL de uma solução padronizada de NH_4Cl 60 mg L^{-1} (NH_4Cl previamente seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h) com pH ajustado para $7,0 \pm 0,1$ com auxílio de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada em substituição ao KH_2PO_4 . O $NH_4^+_{rem}$ do sobrenadante pipetado foi então analisado pelo método colorimétrico do salicilato e hipoclorito (BOWER; HOLM-HANSEN, 1980).

Os adsorventes que apresentaram os menores valores de P e NH_4^+ remanescentes (ou maiores percentuais de remoção de P e NH_4^+), simultaneamente, foram selecionados para avaliação das isotermas de adsorção e continuidade do estudo de remoção/ recuperação de P.

As isotermas de adsorção foram obtidas usando um range de diferentes concentrações de P. Em tubos de centrífuga de 100 mL contendo $0,5 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ (adsorvente oriundo do bagaço de cana) ou $2,0 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ (adsorvente oriundo da zeólita) do adsorvente selecionado no ensaio de P_{rem} , foi adicionado em tubo centrífuga de 100 mL. Ao mesmo foi adicionado 50 mL de soluções padronizadas de KH_2PO_4 com range de concentração de 250 – 5000 mg P L^{-1} (adsorvente de bagaço de cana) ou 50 – 1250 mg P L^{-1} (adsorvente da zeólita) cujos pHs foram previamente ajustados para $7,0 \pm 0,1$ com auxílio de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As massas de adsorvente e intervalos de concentração foram definidas em ensaios prévios. Os

tubos foram agitados em mesa orbital (MA 140, Marconi) em velocidade suficiente para total suspensão dos sólidos (≈ 140 rpm) por 24h a 20 ± 3 °C. Posteriormente, o sobrenadante foi pipetado e filtrado à vácuo em filtro membrana de $0,45 \mu\text{m}$. A análise do filtrado foi realizado pelo método colorimétrico do amarelo de fosfomolibdato (MAPA, 2014). Cada concentração adotada na construção da isoterma foi realizada em duplicada e frente a desvios maiores de 5% entre as repetições foi realizada uma nova amostra. Para cálculo da capacidade de adsorção foi empregada a Equação 1.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde, Q_e é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}), C_0 a concentração inicial de P (mg L^{-1}), C_e a concentração de P após equilíbrio de adsorção (mg L^{-1}), V o volume da solução como adsorbato (L) e m é a massa de adsorvente (g).

Os dados obtidos foram aplicados aos modelos termodinâmicos de Freundlich, Langmuir e Henry (Eq. 2, 3 e 4, respectivamente) em regressão não-linear dos dados, com auxílio do software R pacote PUPAIM.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2) \quad Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3) \quad Q_e = x C_e \quad (4)$$

Onde, C_e é a concentração de equilíbrio (mg P L^{-1}), K_F a constante termodinâmica de Freundlich ($\text{mg}^{(n-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), n o fator heterogeneidade, K_L a constante termodinâmica de Langmuir (L mg^{-1}), Q_m a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e x uma constante.

4.2.4. Caracterização da matriz de estudo: efluente de esgoto

A matriz de estudo, efluente de esgoto da ETE - Bela Vista, foi coletado (agosto de 2021) em amostragem única em três pontos distintos da planta: efluente bruto (entrada), central de distribuição aos decantadores (decantador) e efluente tratado (saída). O período vespertino (13 – 15h) foi selecionado para a coleta visto a ocorrência de pico de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e concentração de sólidos totais. Os volumes mínimos coletados de cada ponto foram de 2 litros, variando para volumes maiores no ponto cujo ensaio de adsorção foi realizado (saída).

Para conhecimento das características do efluente e eficiência de tratamento da ETE os parâmetros pH, condutividade elétrica (C.E), temperatura (T) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) foram analisados imediatamente após a coleta. O pH foi analisado imergindo o eletrodo de vidro de Ag/AgCl acoplado a potenciômetro multiparâmetros (Thermo Scientific Orion 3-Star) previamente calibrado em 3 pontos (pH 4, 7 e 10), para a C.E foi emergido no efluente a sonda de condutividade conectada ao potenciômetro multiparâmetros, a temperatura foi mensurada via termômetro de mercúrio por imersão na amostra até a estabilização da medida e a DBO foi determinada pelo método respirométrico (BAIRD; EATON; RICE, 2017a) de 5 dias a 20 ± 1 °C em incubadora (Tecnal T139). A concentração de sólidos suspensos totais (SST) por gravimetria (ABNT, 1989) e sólidos sedimentáveis (SS) por cone *imhoff* também foram determinados (ABNT, 1988).

Com as amostras refrigeradas foram analisados: DQO pelo método colorimétrico com digestão fechada (BAIRD; EATON; RICE, 2017b), N-Kjeldahl pelo método de digestão ácida com sulfato de cobre e determinação titulométrica (MAITI, 2004), N amoniacal ($N-NH_4^+$) pelo método colorimétrico do salicilato e hipoclorito (BOWER; HOLM-HANSEN, 1980), P total (P total) por digestão ácida e determinação colorimétrica (ABNT, 1992) e P ortofosfato (P orto) por determinação colorimétrica sem digestão (ABNT, 1992).

4.2.5. Ensaio de jar test: desempenho da adsorção

O comportamento de adsorção foi simplificada mencionando no tópico 4.2.3, por meio da utilização de soluções padronizadas contendo os analitos de interesse (P e secundariamente N). Os dados obtidos possibilitaram a seleção dos adsorventes mais indicados à aplicação pretendida (remoção/recuperação de P) que seguiram para estudo termodinâmico para determinação de sua máxima capacidade de adsorção. No entanto, o desempenho de adsorção pode variar expressivamente quando submetidos a matrizes complexas como efluente de esgoto. Por esse motivo foi realizado o estudo de desempenho de adsorção com o efluente de saída da ETE – Bela Vista, caracterizada previamente conforme tópico 4.2.4.

Para avaliação do desempenho, o efluente da saída foi ajustado aos pHs 6,0; 7,0 e 8,0 $\pm 0,1$ com auxílio de soluções 1 mol L^{-1} de HCl e NaOH. Em triplicatas, 1 L de efluente foi colocado ao jarro de teste (Figura 4.1). Os jarros contendo o efluente foram então submetidos a agitação de 120 rpm e adicionadas as massas de 0,5; 1; 3 e 5 g de BCMg e 1, 3, 5 e 7 g de ZCa. Após a adição do adsorvente a agitação foi mantida por 30 min. A velocidade de agitação (120

rpm) e tempo de permanência (30 min) simularam o ponto ao qual a implantação de um sistema de adsorção seria mais vantajosa, nesse caso no tanque de contato, último ponto da planta da estação antes do encaminhamento do efluente ao rio. Decorrido o tempo, a agitação foi cessada e as hélices removidas. O conjunto, efluente e adsorvente, foi filtrado à vácuo em funil de büchner com papel de filtro de filtragem lenta. O filtrado foi recolhido em recipiente de polietileno e o sólido foi seco em estufa à 105 °C até massa constante. A controle sem adsorvente foi submetido ao mesmo processo de agitação, não sendo aplicado os adsorventes. Todos os tratamentos foram realizados seguindo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) em esquema fatorial 4 x 3 (4 massas e 3 pHs).

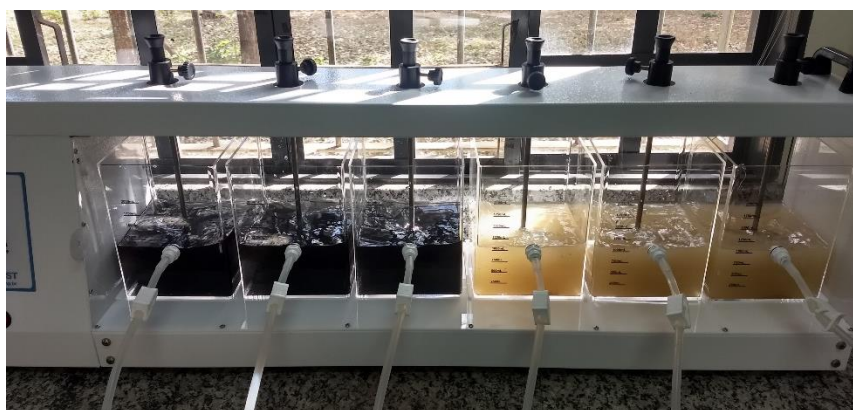


Figura 4.1 – Desempenho de adsorção em *Jar test* (Fonte: o autor)

Ao fim do ensaio, alíquotas do filtrado foram coletados e analisados os seguintes parâmetros finais: pH, C.E, P total e NH_4^+ (metodologias conforme Tópico 4.2.4). Os resultados foram então analisados estatisticamente por meio do software R, pacotes Exp.Des e ExpDes.pt. Inicialmente, foi verificada as pressuposições de normalidade (teste de Shapiro-Wilks) e homogeneidade (teste Bartlett), quando normais e homogêneos foram submetidos os testes paramétricos de ANOVA e Tukey, respectivamente, em vias de conhecer diferenças significativas entre os tratamentos a 5% de significância.

4.2.6. Caracterização completa: efluentes e adsorventes

Obtidos e analisados os dados, as amostras filtradas do efluente controle e o melhor tratamento foram submetidos a uma caracterização mais detalhada quanto: DQO, N Kjeldahl, P orto, alcalinidade parcial e total, concentração dos elementos Al, arsênio (As), boro (B), bário

(Ba), Ca, cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), K, Mg, manganês (Mn), molibdênio (Mo), Na, níquel (Ni), chumbo (Pb), enxofre (S), selênio (Se), Ti e Zn.

Os parâmetros DQO, N Kjeldahl, P orto, alcalinidade parcial e total foram analisados conforme metodologias descritas no tópico 4.2.4. A concentração dos elementos Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Se, Ti e Zn foram realizadas via ICP-OES com digestão ácida previa das amostras líquidas em sistema aberto conforme USEPA 6010A (2014).

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Características químicas e físico-químicas dos adsorventes

Para simplificação na discussão dos resultados, os adsorventes foram tratados como pares (Bio/BioMg, BC/ BCMg e Z/ ZCa), sendo cada par comparativo composto de mesmo processo e /ou matéria-prima (Bio/BioMg = bagaço de cana pirolisada com N₂, BC/ BCMg = bagaço de cana pirolisado com privação de O₂ e Z/ ZCa = zeólita), diferindo entre eles apenas na presença ou ausência de modificação química. Os resultados de composição são apresentados na Tabela 4.1 e resultados físico-químicos na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Rendimento e composição química dos adsorventes oriundos de bagaço de cana pirolisado com N₂ (Bio e BioMg), bagaço de cana calcinado com privação de O₂ (BC e BCMg) e zeólita (Z e ZCa)

Parâmetros	Adsorventes					
	Bio	BioMg	BC	BCMg	Z	ZCa
Rend. (%)	15,31 ± 0,51	38,76 ± 0,09	14,30 ± 2,23	29,12 ± 2,08	-	96,18 ± 1,86
% C	51,00	52,30	60,10	30,10	-	-
% N	0,75	0,23	0,90	0,22	-	-
C/N	68,41	227,67	66,76	135,72	-	-
% SiO ₂	-	-	-	-	70,00	-
% Al ₂ O ₃	-	-	-	-	11,89	-
% P _{total}	0,08	0,02	0,09	0,03	0,01	0,01
% P _{solúvel água}	0,04	0,001	0,06	0,002	0,00	0,00
% Mg	-	-	-	26,53	-	0,26
% Ca	-	-	-	0,13	-	1,88
% K	-	-	-	0,09	-	1,81

*± Desvio padrão, Rendimento = (Massa após pirólise/Massa antes da pirólise)*100, C (carbono) e N (nitrogênio) = analisador elementar CN por combustão, Si (silício) e Al (alumínio) = fluorescência de raio-X, P_{total} = digestão com água régia (3 HCl: 1 HNO₃ v v⁻¹) e determinação colorimétrica, P_{solúvel} = água 40°C e determinação colorimétrica, Mg (magnésio), Ca (Cálcio) e K (Potássio) = digestão ácida seguida de quantificação via ICP-OES.

Pelos dados da Tabela 4.1 observou-se que ambos os produtos derivados de bagaço de cana quando modificados (BioMg e BCMg) tiveram seus rendimentos consideravelmente elevados se comparado a seus respectivos pares sem modificação (Bio e BC). Esse aumento de rendimento pode ter sido uma consequência da grande absorção do sal de impregnação pelo material vegetal que não é perdido no tratamento térmico, o que proporcionou aumento na relação Mg/biochar (FANG et al., 2014) e/ou também a proteção que metais (como o Mg) podem proporcionar contra a perda de material volátil pela possível mudança da energia de dissociação entre as ligações de carbono (C) orgânicas e inorgânicas na estrutura, semelhante ao que ocorre na obtenção de biochar a partir de esterco animal ou lodo de esgoto (CANTRELL et al., 2012). Para o ZCa o valor de rendimento refere-se quase que totalmente a perdas de umidade e massa na transferência de recipiente na etapa experimental.

Quanto a influência da ausência total (pirólise em atmosfera inerte de N₂) ou privação do oxigênio (pirólise em mufla) no processo de fabricação, não se observou diferença entre os produtos sem modificação quando observados seus valores em união ao desvio padrão (Bio e BC). No entanto, maior rendimento foi observado quando realizado o processo térmico em atmosfera de N₂ para o produto modificado (Rend.: BioMg > BCMg), o que pode estar diretamente relacionado a redução da disponibilidade de oxigênio para formação de óxidos voláteis. Para o caso das variações de concentração de C e N, observou-se ligeiro aumento (2,48%) da concentração de C para o material BioMg, corroborando com o biochar de gergelim modificado com ZnCl₂ e pinha modificado com Zn(NO₃)₂ obtido por Park et al. (2015) e Van Vihn et al. (2015), respectivamente, e diferindo do comportamento observado por outros autores para biochars oriundo de cana de açúcar (NOVAIS et al., 2018; SALEH; HEDIA, 2018). Ao passo que, o produto BCMg teve diminuição do teor de C, assemelhando-se ao comportamento do biochar de grãos de milho modificado com sal de Mg obtido por Fang (2014) e resíduo vegetal de cana modificado com MgO de Li (2017). Nesses casos, as variações de carbono, seja o aumento ou a redução, variam amplamente na literatura (AHMED et al., 2016), e são geralmente associados aos diferenciados mecanismos de interação entre os variados tipos de material vegetal e o sal durante o processo de pirólise (LI et al., 2014, 2017), ainda não completamente conhecidos. Para os teores de N, não se observou grande distinção na ausência ou restrição de oxigênio, sendo a redução o resultado do aumento da relação Mg/biochar pela modificação química. Como consequência das alterações nos teores de C e N, observou-se para o BioMg e BCMg

aumento da relação C/N com relação a seu par sem modificação (Bio e BC) assemelhando-se a outras literaturas (PARK et al., 2015; SALEH; HEDIA, 2018; VAN VINH et al., 2015).

Em complemento às observações da Tabela 4.1, fato interessante que merece destaque, foi a menor solubilidade do P (75% para 5% de P solúvel em água) da estrutura do biochar com a impregnação com Mg, tendência também observada por Cantrell (2012) em biochars de resíduos animais que são naturalmente ricos em metais. Porém, por não ter sido realizada análise mineralógicas mais explorativas e especiação no material não é possível pontuar com maior respaldo a respeito. No entanto, acredita-se que parte da alteração da solubilidade possa ser resultado da formação de formas menos solúveis de P com Mg, como observado no estudo de especiação de Liang et al. (2018) com biochar de esterco suíno e formação de espécies inorgânicas de P com Na e Ca. Infelizmente, estudos da especiação de fósforo em biochars modificados para fundamentar essas hipóteses são ainda necessários. Para o caso da zeólita, por considerar o processo de modificação pouco agressivo à estrutura e mineralogia do material, não foram realizadas análises de caracterização química mais detalhadas com o produto modificado.

Tabela 4.2 – Características físico-químicas dos adsorventes oriundos de bagaço de cana pirolisado (Bio e BioMg), bagaço de cana calcinado (BC e BCMg) e zeólita (Z e ZCa)

Parâmetro	Adsorventes						
	Bio	BioMg	BC	BCMg	Z	ZCa	
pH 1%	6,4	9,4	6,3	9,2	7,1	6,9	
C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	109,3	607,0	147,4	342,0	13,1	60,3	
pH _{PCZ}	5,3	10,5	4,7	10,3	4,4	5,9	
Titulação Boehm (mmol g^{-1})	F _{13,0}	1879	0,388	1648	0,594	-	-
	F _{10,3}	1272	0,073	1018	0,158	-	-
	F _{6,4}	0,927	-0,879	0,758	-0,491	-	-
DTP (μm)	32,5	75,4	112,0	95,0	30,8	30,6	
ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	413,52	201,09	358,90	110,70	27,20	21,74	
VP ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,269	0,574	0,214	0,220	0,139	0,165	
\emptyset P (Å)	26,03	114,20	23,83	79,67	204,54	303,56	

*pH_{PCZ} = método da adição de sal (KNO_3), F_{13,0}, F_{10,3} e F_{6,4} = concentração de grupos funcionais ácidos neutralizados pelos extratores de pKa 13,0, 10,3 e 6,4, DTP = D₅₀ por espalhamento de luz, ASE, VP e \emptyset P = Brunauer–Emmett–Teller em N₂.

Quanto as características físico-químicas, apresentadas em detalhes na Tabela 4.2, observou-se grande distinção entre os produtos com e sem a modificação química para todos os pares de adsorventes. Para os biocarvões (BC, BCMg, Bio e BioMg) o processo de

modificação tornou o pH em água alcalino, aumentou a C.E, proporcionou a predominância de carga positiva (observado pelo pH_{PCZ}) de superfície em uma ampla faixa de pH (2 - 10,5), diminuiu os grupos funcionais ácidos em superfície (titulação Boehm), bem como a DTP, reduziu a ASE, aumentou o VP e o $\emptyset\text{P}$. Na ZCa as variações não foram expressivas, mas tenderam ao mesmo comportamento: aumento do pH, C.E, pH_{PCZ} , VP, $\emptyset\text{P}$ e redução da ASE. Com exceção da DTP que não teve alteração significativa (< 1%).

Conforme revisado por Ahmed (2016) e apresentado em seu material suplementar (*Supplementary material - Table S2*) e outras literaturas (FANG et al., 2020; LI et al., 2014; PINTO et al., 2019; SALEH; HEDIA, 2018) a tendência ao aumento da ASE com a introdução de diferentes íons (Fe, Mn, Zn, Ca, etc) a variados materiais vegetais é predominante. Em outros casos, como observado para todos os adsorventes testados e em menor intensidade para biochar de espiga de milho modificada com MgCl_2 (FANG et al., 2014), a diminuição da ASE pode ocorrer. Parte da explicação para esse fenômeno pode ser o comportamento inversamente proporcional que ocorre entre ASE com o aumento do teor de MgO no biochar como observado por Li et al. (2017). Infelizmente, os principais trabalhos consultados com biochar modificado com sais de Mg não compararam ou não apresentaram a ASE de seus produtos com e sem modificação, impedindo maiores comparações. No entanto, acredita-se que esse efeito de redução da ASE que ocorreu nos adsorventes BioMg e BCMg pode ter sido o resultado da alta concentração de Mg no material final (BCMg 26,53%), que mesmo após a lavagem, pode ter permanecido em excesso nos micros e mesoporos na estrutura, justificando também o aumento de VP e $\emptyset\text{P}$ observados. Esse mesmo efeito de preenchimento pode ter ocorrido para a ZCa, mas em menor proporção, conforme a menor concentração de solução de impregnação utilizada e a presença de um diferente íon divalente (Ca). Ainda assim, vale destacar que a ASE alcançada para os biocarvões com ou sem modificação foi bastante elevada (BC e Bio: $358 - 413 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e BCMg e BioMg: $110 - 201 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), superando em vários casos valores obtidos por Fang et al. (2020) ($40,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Saleh e Hedia (2018) ($42,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e Li (2017) [$218,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (2% Mg), $144,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (5% Mg), $100,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (8% Mg), $61,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (15% Mg) e $40,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (20% Mg)] para biochar de bagaço de cana modificado com Mg e pirolisado em condições semelhantes (450 – 500 °C).

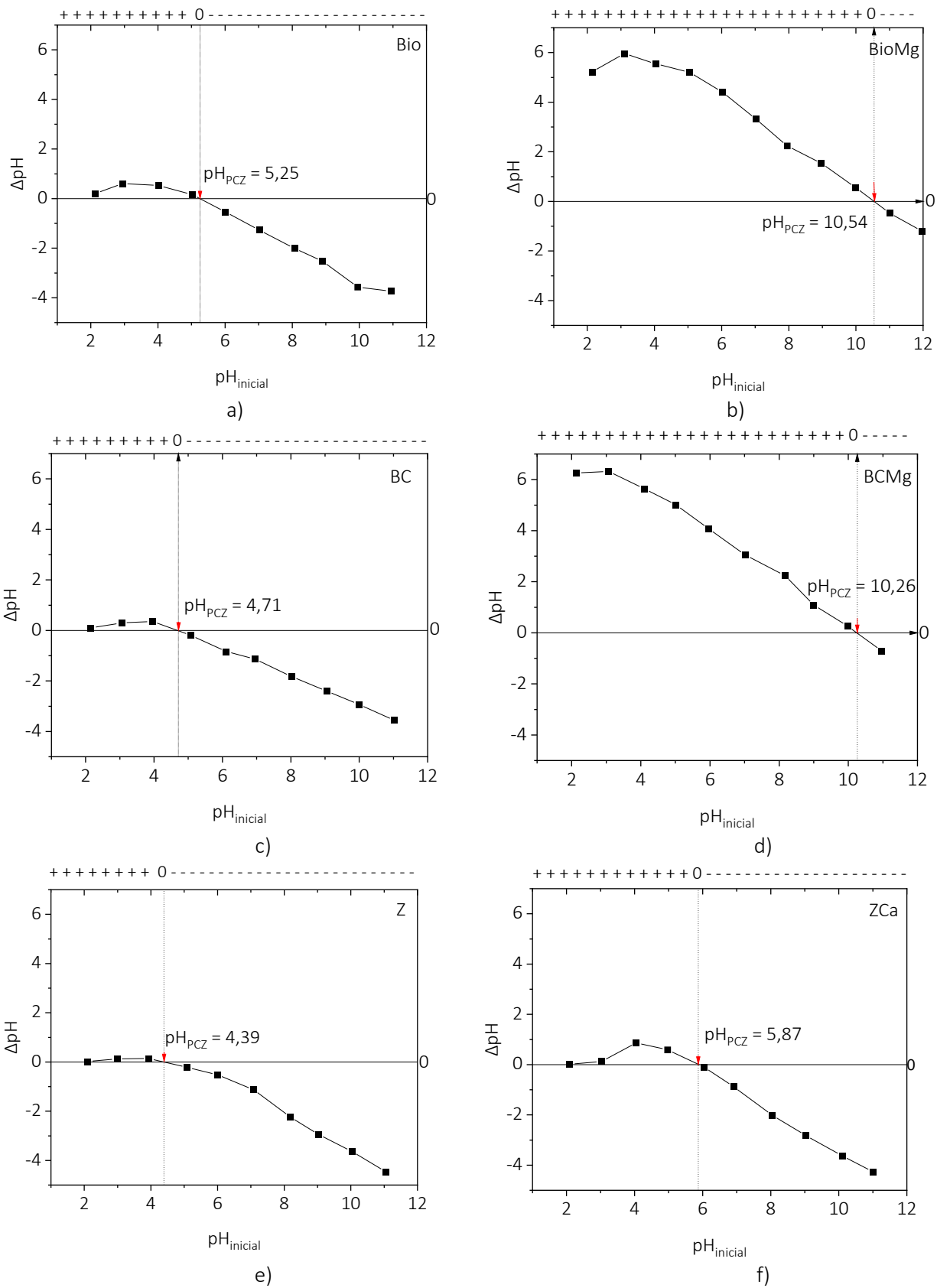


Figura 4.2 – $\text{pH}_{\text{inicial}} \times \Delta\text{pH}$ ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) dos adsorventes a) Bio, b) BioMg, c) BC, d) BCMg, e) Z e f) ZCa avaliados em distintos pHs (2 – 12) em solução salina de KNO_3

Embora a ASE e VP sejam os parâmetros físicos mais descritos nas literaturas de avaliação de adsorventes, o pH de ponto de carga zero (PCZ), conceito muito empregado na caracterização de solos, foi uma ferramenta de simples execução e muito eficiente para se conhecer a extensão da mudança da carga da superfície com a impregnação dos materiais com sais de Mg e Ca, como pode ser observado na Figura 4.2. Observa-se predominância da carga positiva em uma ampla faixa de pH o que representa inversão da carga de superfície inicial e reforça a suposição de depósito de Mg e Ca nos poros dos adsorventes.

Pela caracterização química e físico-química ficam evidentes as participações das modificações químicas na obtenção de propriedades distintas aos pares. Além disso, ainda que se tenha efeitos que não podem ser explicados apenas pela observação e comparação dos dados sem emprego de técnicas mais específicas e complexas, foram obtidos materiais (BioMg, BCMg e ZCa) com predominância de carga positiva, ASE abrangendo de 22 - 201 m² g⁻¹ e superfície com poros que podem facilmente comportar as moléculas hidratadas de fosfato (6,48 Å) e amônio (3,39 Å) (JORGENSEN; WEATHERLEY, 2003; PRASHANTHA KUMAR et al., 2018), corroborando com outras literaturas que retrataram elevada eficiência de materiais semelhantes para o objetivo pretendido, recuperação de P e amônio (FANG et al., 2014, 2015b, 2020; LI et al., 2017).

4.3.2. Produtos, parâmetros e termodinâmica

Tendo em mãos os diferentes materiais, foi realizado o ensaio de P e NH₄⁺ remanescentes (P_{rem} e NH₄⁺_{rem}) de forma a selecionar os mais promissores para adsorção do ortofosfato e do N amoniacal em sua forma protonada (NH₄⁺). Os materiais com os menores valores de P_{rem} (ou maiores remoções de P) e capacidade mista de remoção de NH₄⁺ foram selecionados para continuidade dos ensaios de definição de parâmetros. Os resultados seguem na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados dos ensaios de P_{rem} e $NH_4^+_{rem}$ (60 mg P ou $NH_4^+ L^{-1}$ em pH $7,0 \pm 0,1$) após 24h de contato com os adsorventes oriundos de bagaço de cana pirolisado (Bio e BioMg), bagaço de cana calcinado (BC e BCMg) e zeólita (Z e ZCa)

Material	Massa (g)	P_{rem} (mg P L^{-1})	$NH_4^+_{rem}$ (mg $NH_4^+ L^{-1}$)	% Remoção de P	% Remoção de NH_4^+
Bio	0,5	56,4	48,53	6,00	19,12
BioMg	0,5	3,00	55,59	95,00	7,35
BC	0,5	65,35	43,71	-8,92	27,15
BCMg	0,5	3,62	38,57	93,97	35,72
Z	2,0	56,00	10,00	6,67	83,33
ZCa	2,0	39,00	12,00	38,10	80,00

$$*\% \text{ Remoção de P} = [(P_{inicial} - P_{rem}) / P_{inicial}] * 100 \text{ e } \% \text{ Remoção } NH_4^+ = [(NH_4^+_{inicial} - NH_4^+_{rem}) / NH_4^+_{inicial}] * 100$$

Os resultados de P_{rem} comprovaram o aumento da capacidade de adsorção dos biocarvões e zeólitas com o processo de modificação (BioMg \uparrow 89%, BCMg \uparrow +100% e ZCa \uparrow 31,43%). Os mesmos materiais, com exceção do BioMg, também foram eficientes na adsorção de NH_4^+ , indicando que a utilização de um mesmo material adsorvente, ou a mistura deles, tem potencial para adsorver ambos os nutrientes de interesse (P e N). Visto isso, os materiais BCMg e ZCa foram selecionados para continuidade dos estudos de adsorção, dentre eles o comportamento termodinâmico de adsorção. Para isso foram realizados ensaios de adsorção de P (principal objetivo do estudo) e os dados foram submetidos aos modelos de Freundlich, Langmuir e Henry (para o caso da ZCa) para conhecimento do tipo de mecanismo de adsorção predominante e a capacidade máxima de adsorção de P. Os parâmetros de adsorção isotérmica são apresentados na Tabela 4.4 e as curvas de ajuste (Fit Curves) na Figura 4.3.

Tabela 4.4 – Parâmetros da adsorção isotérmica do P para os materiais BCMg e ZCa

Material	Freundlich			Langmuir			Henry	
	K_F	n	R^2	$K_L * 10^{-3}$	Q_m	R^2	$x * 10^{-2}$	R^2
BCMg	2,210	2,037	0,935	0,933	150,70	0,981	-	-
ZCa	0,034	1,259	0,987	0,540	22,93	0,985	0,792	0,978

* K_F = constante termodinâmica de Freundlich ($mg^{(n-1/n)} L^{1/n} g^{-1}$), n = fator heterogeneidade, K_L = constante termodinâmica de Langmuir ($L mg^{-1}$), Q_m = capacidade máxima de adsorção ($mg g^{-1}$) e x = constante.

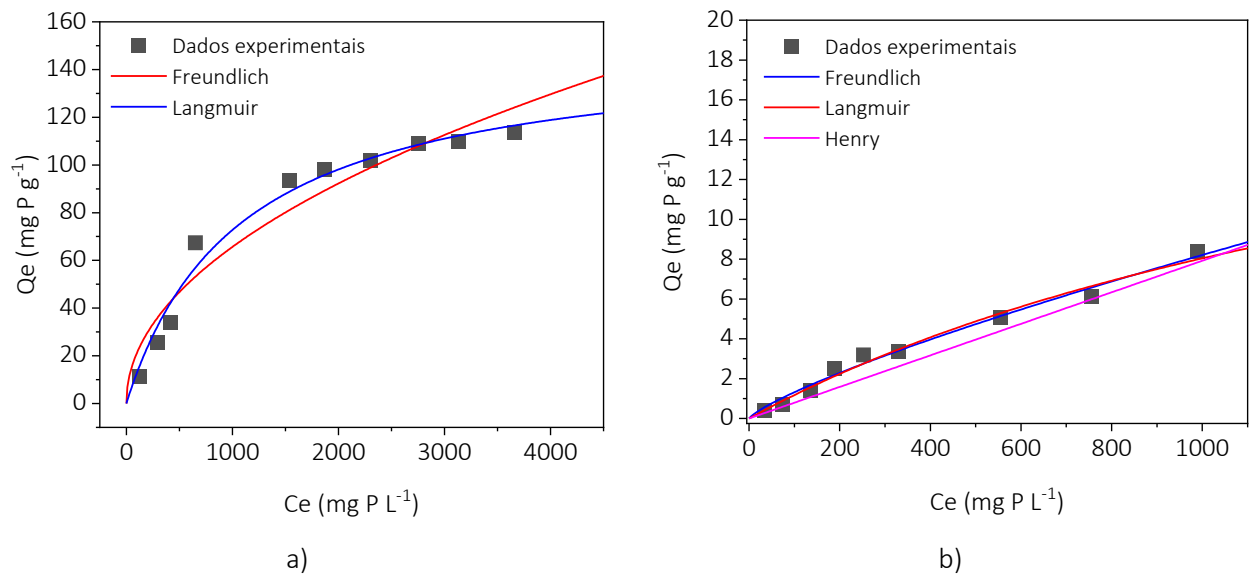


Figura 4.3 – Fit curves para as isotermas de adsorção do a) BCMg e b) ZCa

Nota: C_e = concentração de equilíbrio e Q_e = capacidade de adsorção

Os resultados das isotermas de adsorção de P indicaram a ocorrência de maior ajuste ao modelo termodinâmico de Langmuir ($R^2 = 0,981$) para o BCMg, cuja capacidade máxima de adsorção foi de $150,70 \text{ mg P g}^{-1}$. Esse $Q_{\text{máx}}$ supera o biochar obtido por Novais (2018) ($17,6 \text{ mg P g}^{-1}$) e faz dele um intermediário em capacidade de adsorção de P dentre os biochars de bagaço de cana modificados com Mg produzidos por Fang (2020) ($133,89 \text{ mg P g}^{-1}$) e Li (2017) ($398,71 \text{ mg P g}^{-1}$). O maior enquadramento nesse modelo sugere que a adsorção ocorra em sítios ativos em homogeneidade energética, formando uma monocamada na estrutura (adsorção química). Além disso, se observada a curvatura do gráfico na Figura 4.3 (a) nota-se capacidade de adsorção de P rapidamente disponível até 900 mg P L^{-1} e que a partir desse valor o adsorvente se aproxima da saturação. Já o material ZCa teve maior aproximação com o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,987$), indicando que a adsorção ocorre de forma heterogênea, cujo volume e quantidade dos poros tem elevada influência (adsorção física). No entanto, observando-se os dados graficamente (Figura 4.3 (b)) e a tendência de continuidade das capacidades de adsorção no equilíbrio com aumento da concentração, não se descarta a hipótese de adsorção linear (modelo de Henry), uma vez que os dados parecem respeitar uma proporção linear de adsorção. No modelo de Henry, o aumento de C_e é acompanhado linearmente pelo aumento da Q_e . Ainda assim para fins comparativos, considerando o modelo termodinâmico de Langmuir, a ZCa tem teoricamente a capacidade máxima de adsorção de P

em $22,93 \text{ mg g}^{-1}$ (em altíssimas concentrações de equilíbrio) o que comparada a zeólita modificada com Ca(OH)_2 (sem tratamento térmico) de Mitrogiannis (2017) ($6,06 \text{ mg g}^{-1}$) representa 73,57% a mais em capacidade de adsorção de P.

Infelizmente, devido à realização da pesquisa em plena pandemia de COVID - 19, não foi possível a realização do estudo cinético dos adsorventes para maior entendimento de seu comportamento. No entanto, com base em literaturas que empregaram processos de fabricação semelhantes, predomina para biochar de bagaço de cana modificado com Mg o enquadramento ao modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem (FANG et al., 2020; MITROGIANNIS et al., 2017), cuja adsorção é em grande parte governada por ligações químicas e determinada pela quimiossorção. Para a zeólita modificada com Ca não foram encontradas literaturas com estudo cinético.

As capacidades de adsorção de ambos os materiais indicam serem capazes de adsorver ortofosfato em faixas de concentração superiores às encontradas no efluente da unidade em estudo (ETE Bela Vista). Com base nisso, a utilização de BCMg e ZCa indicaram ser uma boa escolha na implantação do mecanismo de adsorção na recuperação de P. Embora a capacidade de adsorção de P da ZCa se comparada ao BCMg seja bastante inferior, o emprego de zeólita já é uma prática comercial estabelecida nas unidades de tratamento de águas para fins potáveis, no qual, um processo de modificação relativamente simples tem potencial de conferir novas propriedades e eficiências ao seu emprego. Por esse motivo e seus potenciais de adsorverem ambas as moléculas, os produtos BCMg e ZCa foram eleitos os melhores tratamentos e prosseguiram para os estudos de desempenho.

4.3.3. Desempenho das remoções/ recuperações

De forma a conhecer o comportamento de adsorção em matriz real, os adsorventes BCMg e ZCa foram submetidos ao ensaio de adsorção (30 min de contato à 120 rpm) com o efluente de saída. A ETE no momento da coleta (agosto de 2021) operava com as características apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Características dos efluentes (agosto de 2021) da unidade de tratamento utilizados nos ensaios de desempenho de adsorção

Parâmetro	Unidade	E. bruto (Entrada)	Efluente Decantador	E. tratado (Saída)
Temp. coleta	°C	20	20	20
pH	-	6.7	6.7	7.6
C.E	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1347	1103	997
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	640	46	34
DBO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	395	23	4,5
N Kjeldhal	mg N L^{-1}	46.43	15.3	14
N NH_4^+	$\text{mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$	17	13.25	11.5
P total	mg P L^{-1}	7.15	10.13	0.27
P orto	mg P L^{-1}	-	-	0,15
SST	mg L^{-1}	-	5930	8,7
SS	mL L^{-1}	6,0	990	0,1

* C.E = condutividade elétrica, SST = sólidos suspensos totais, SS = sólidos sedimentáveis.

Pelos dados (Tabela 4.5), a unidade no momento da coleta apresentava eficiência de remoção de DQO e DBO de 94,69% e 98,86%, respectivamente, condizendo com o esperado para um sistema de lodos ativados de aeração prolongada (VON SPERLING, 2016b). Para o caso do N-Kjeldhal, N- NH_4^+ e P total as eficiências de remoção foram de 69,85%; 32,35% e 96,22%, respectivamente, correspondendo com os percentuais acompanhados na coleta de abril de 2021.

Nos ensaios de adsorção, observou-se interação significativa entre pH inicial e dosagem conforme resultados apresentados na Tabela 4.6. A variação de pH foi muito mais expressiva com o emprego de adsorventes do que no processo de adição de coagulantes (Tópico 3), aumentando em até 4 unidades o pH final. Além disso, com aumento da massa de adsorvente as variações de pH também aumentaram linearmente. Dentre os materiais, o BCMg produziu as maiores variações de pH comparado a ZCa, o que condiz com seu valor de pH a 1% em água (pH alcalino = 9,2). Nessas condições, para o emprego de BCMg ao efluente de saída, a realização de correção de pH se faz necessária, uma vez que o pH final do efluente foi superior a 9 (BRASIL, 2011). O comportamento da variação de pH do adsorvente BCMg proporcionou maior valor até 3 g L^{-1} , a partir desse valor não foram observados acréscimos à variação. Para o caso do ZCa não foi observado acréscimo significativo na variação de pH para todas as dosagens analisadas.

Tabela 4.6 – Variações médias de pH ($\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) nos tratamentos de desempenho com aumento da massa de adsorvente (BCMg e ZCa) e pH inicial do efluente

Material	Massa (g)	pH inicial						Média (pH)
		6		7		8		
BCMg	0,5	3,56	Ca	2,63	Cb	1,76	Cc	2,65
	1,0	3,96	Ba	2,83	Bb	2,01	Bc	2,93
	3,0	4,39	Aa	3,10	Ab	2,18	Ac	3,22
	5,0	4,47	Aa	3,16	Ab	2,23	Ac	3,28
	Média (massa)	4,09		2,93		2,04		Média (pH)
ZCa	1,0	1,49	a	0,63	Cb	0,12	c	0,75
	3,0	1,64	a	1,23	Ab	0,15	c	1,01
	5,0	1,57	a	1,18	ABb	0,10	c	0,95
	7,0	1,33	a	0,90	BCb	0,19	c	0,81
	Média (massa)	1,51		0,98		0,14		

* Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%. Letras maiúsculas = efeito massa do adsorvente no pH inicial (vertical). Minúsculas = efeito pH inicial em cada massa de adsorvente (horizontal).

Quanto a variação da C.E, não foram observados padrões uniformes de variação conforme pode ser visualizado na Figura 4.4. Para o caso do BCMg observou-se aumento da C.E para todas as massas, que tendeu para maiores valores nas maiores concentrações. A ZCa, para praticamente todas as massas testadas, teve em média redução da C.E. Como a C.E é parâmetro natural em todas as águas naturais e não restringida pela legislação (BRASIL, 2005; 2011), não foram aprofundados os estudos nesse parâmetro.

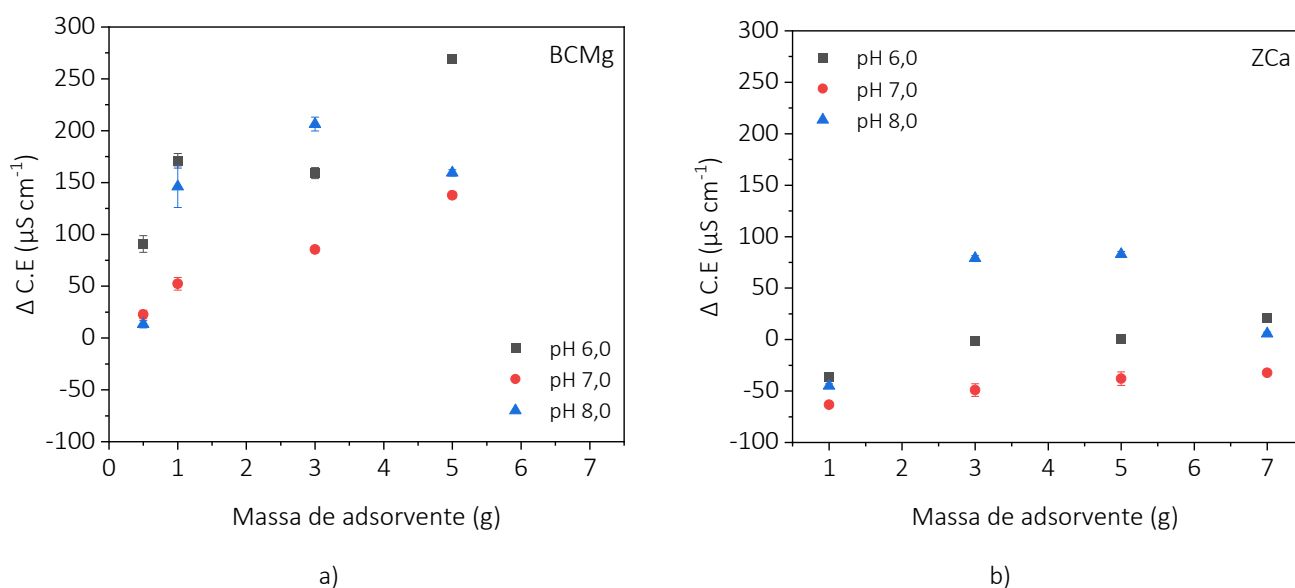


Figura 4.4 – Variação média de C.E ($\Delta \text{C.E.} = \text{C.E}_{\text{final}} - \text{C.E}_{\text{inicial}}$) nos tratamentos de desempenho de adsorção do a) BCMg e b) ZCa com aumento da massa e pH inicial do efluente

Para o parâmetro remoção/recuperação de P, conforme dados apresentados na Figura 4.5, apenas o material ZCa apresentou interação significativa entre pH inicial e dosagem. Doses maiores em pH 6 foram as de maior eficiência. Para o caso do material BCMg acredita-se que a não ocorrência de interação seja devida em grande parte a grande capacidade do material em alcalinizar uma solução aquosa, o que faz dele um bom atuante, seja por adsorção ou precipitação de formas ligadas ao fosfato, em uma ampla faixa de pH. Os reflexos dessa propriedade do BCMg são evidentes quando observados os maiores percentuais de remoção/recuperação de P comparados ao ZCa. Observou-se mais de 60% de remoção de P na menor dosagem de BCMg ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), cujo limite de remoção foi atingido com 3 g L^{-1} ($\approx 86\%$), uma alta eficiência comparável com os dados de Li et al. (2017) em efluente suíno ($\approx 100\%$) e Fang et al.(2020) em extrato ácido de cinza de lodo de esgoto ($> 80\%$).

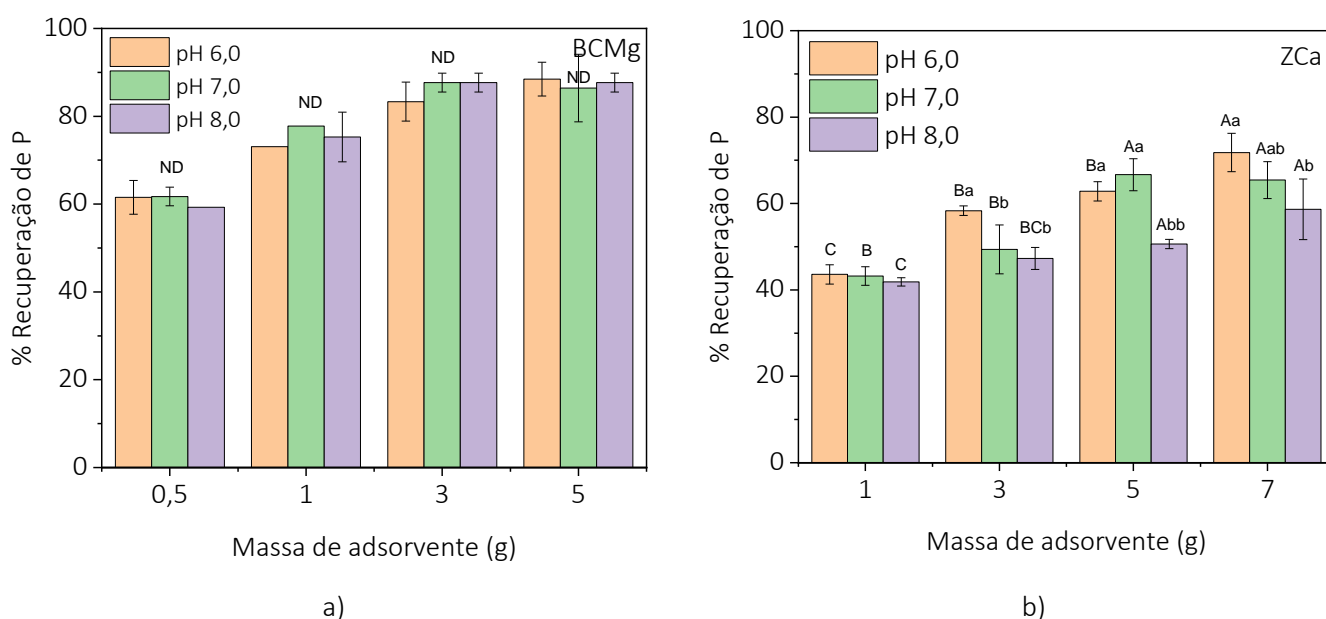


Figura 4.5 – Percentuais médios de recuperação de P nos tratamentos de desempenho do a) BCMg e b) ZCa com aumento da massa e pH inicial do efluente

Nota: % Remoção de P = $[(P_{\text{inicial}} - P_{\text{rem}}) / P_{\text{inicial}}] * 100$. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%. ND = não difere estatisticamente. Letras maiúsculas = efeito massa do adsorvente no pH inicial. Minúsculas = efeito pH inicial em cada massa de adsorvente.

Para o material ZCa na maior dosagem (7 g L^{-1}) a remoção não ultrapassou o percentual de 71%, indicando sua menor eficiência se comparado ao BCMg. No entanto, uma alternativa possa ser o emprego de maior massa por litro de efluente pudessem aumentar a eficiência de remoção, como a relação de 10 g L^{-1} realizada por Mitrogiannis (2017) que atingiu aproximadamente 100% de remoção para um efluente contendo 10 mg P L^{-1} . No entanto, em

mesmo trabalho destacou-se o efeito de redução da eficiência de adsorção de P com a existência de outros íons como nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), acetatos, citratos, cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), amônio (NH_4^+), ferro (Fe^{2+}) e ácidos húmicos, como pode ter ocorrido neste caso para o efluente de esgoto.

Ao passo que o material BCMg mostrou-se mais eficiente na remoção de P, o mesmo não ocorreu com a remoção de N amoniacal, conforme pode ser visto pelas médias de remoção de NH_4^+ na Figura 4.6. A predominância de carga positiva na estrutura do BCMg ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 10,3$) pode ter impedido a ocorrência de maiores remoções de NH_4^+ por efeito de repulsão, o que pode não ter ocorrido para o ZCa ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,9$). Nessas condições o ZCa apresentou comportamento mais equilibrado de atuação como adsorvente misto que o BCMg, o que condiz com outras literaturas (LI et al., 2017; MITROGIANNIS et al., 2017).

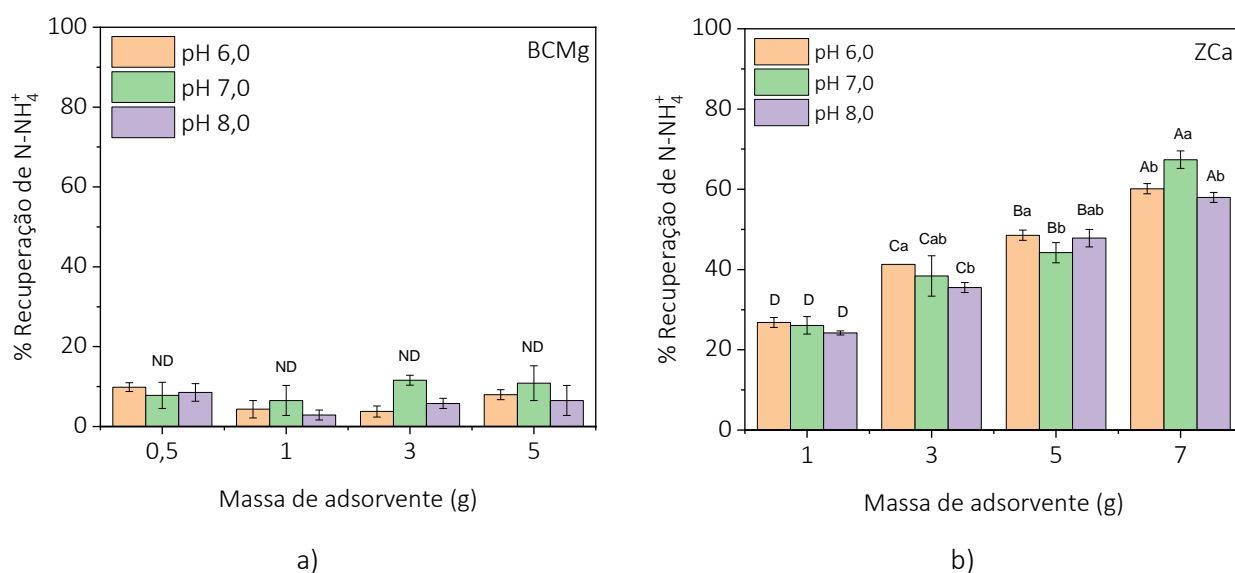


Figura 4.6 – Percentuais médios de recuperação de N-NH₄⁺ nos tratamentos de desempenho do a) BCMg e b) ZCa com aumento da massa e pH inicial do efluente

Nota: % Remoção NH_4^+ = $[(\text{NH}_4^+_{\text{inicial}} - \text{NH}_4^+_{\text{rem}}) / \text{NH}_4^+_{\text{inicial}}] * 100$. Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%. ND = não difere estatisticamente. Letras maiúsculas = efeito massa do adsorvente no pH inicial. Minúsculas = efeito pH inicial em cada massa de adsorvente.

Para o caso da interação pH inicial e dose, assim como ocorreu para o parâmetro remoção/recuperação de P, o BCMg não apresentou interação significativa e os próprios percentuais de remoção alcançados não apresentaram uma tendência uniforme. Para o ZCa, observou-se que com no menor pH (6) foram atingidas as maiores remoções de NH_4^+ até a

superdosagem de 7 g L⁻¹. Para os pHs 7 e 8 as maiores remoções alternaram-se, indicando pouca diferença de atuação nessas condições.

Tendo como objetivo principal a remoção/recuperação de P, o acompanhamento de atuação dos adsorventes quanto ao parâmetro N veio a complementar uma possível atuação dos materiais como adsorventes mistos, uma vez que as matérias primas de origem são naturalmente carregadas negativamente e os processos de modificação não alteram totalmente a carga de superfície. Com base nisso, ambos os produtos apresentaram eficiências de interesse, para o BCMg a sua elevada capacidade de remoção de P e para o ZCa a equilibrada capacidade de remoção de ambas (P e NH₄⁺), que embora não tenha atingido percentuais superiores a 70% foi capaz de remover aproximadamente 50% de cada molécula simultaneamente.

4.3.4. Caracterização final

Tomando os critérios de seleção apontados no ensaio de desempenho, foram selecionados os tratamentos com 3 g L⁻¹ de BCMg em pH 7 e 5 g L⁻¹ de ZCa 5 g L⁻¹ em pH 7 como os melhores, que prosseguiram para caracterização completa. Os resultados da caracterização completa são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Caracterização completa do efluente controle (agosto de 2021) e dos melhores tratamentos (BCMg 3g L⁻¹ - pH 7 e ZCa 5 g L⁻¹ – pH 7) no ensaio de desempenho

Parâmetro	Unidade	CONAMA 430	Saída	BCMg 3,0 g L ⁻¹	Remoção %	ZCa 5,0 g L ⁻¹	Remoção %
pH	-	5 - 9	7,6	10,2	-	8,3	-
C.E	μS cm ⁻¹	-	997	1150,33	-	1027,00	-
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	**	34	29,0	14,71	30,5	10,29
N Kjeldhal	mg N L ⁻¹	-	14	10,64	24,00	7,70	45,00
N NH ₄ ⁺	mg N-NH ₄ ⁺ L ⁻¹	≤ 20	11,5	10,20	11,30	6,40	44,35
P total	mg P-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹	-	0,27	0,03	88,89	0,09	66,67
B		5	0,33	0,23	30,40	0,24	26,51
Ba		5	0,07	0,04	49,17	0,06	17,13
Ca	mg L ⁻¹	-	33,88	19,96	41,09	29,88	11,81
K		-	9,53	7,47	21,62	21,14	-121,82
Mg		-	5,09	43,26	-749,57	5,14	-1,02
Mn		1	0,06	***	-	***	-
Na	mg L ⁻¹	-	5,94	4,884	17,83	4,77	19,82
S		-	20,52	17,45	14,96	17,95	12,52

Nota: Al, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti e Zn Ti permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento (ICP-OES).
**CETESB 8468/1976: DBO (5 dias à 20 °C) de 60 mg O₂/L ou remoção de 80%.

Pelos dados da caracterização completa (Tabela 4.9) do efluente controle (efluente de saída sem adição de adsorventes) e do melhor tratamento, observou-se além da remoção/recuperação de 67 – 89% do P, mais de 10% de remoção de DQO, 24 – 45% de N-Kjeldahl (em sua maioria N amoniacal) e remoção de determinados contaminantes (Ba, Mn, Na e S). A adsorção do metal pesado Mn pelo BCMg também foi observado por Fang (2020) em adsorção de P oriundo de lodo de esgoto. A elevação da concentração de Mg e K está relacionada a liberação de íons menos aderidos a estrutura do adsorvente, resultando em acréscimo de concentração desses elementos que felizmente são essenciais a vida aquática e não limitados pela legislação (BRASIL, 2005; 2011).

4.4. Conclusões

O emprego da adsorção como método auxiliar ao tratamento de efluente de esgoto, oriundo do sistema de lodos ativados com aeração prolongada, teve potencial para aumento da eficiência de remoção P, N-NH₄⁺, DQO/DBO, S e metais pesados como Ba e Mn. Dentre os adsorventes produzidos, caracterizados e testados (Bio, BioMg, BC, BCMg, Z e ZCa) o bagaço de cana modificado com Mg e pirolisado em mufla com restrição de O₂ (BCMg) e a zeólita modificada com Ca e tratada termicamente (ZCa) nas doses de 3 e 5 g L⁻¹, respectivamente, tiveram os melhores desempenhos de remoção/recuperação de P e NH₄⁺. A ZCa teve interessante comportamento como adsorvente misto, removendo/recuperando mais de 50% de ambas as moléculas de interesse (P e NH₄⁺), ao passo que o BCMg teve maior desempenho de remoção de P (> 88%, objetivo principal do estudo) e menor eficiência de NH₄⁺. Devido a natureza dos adsorventes estudados (sólido orgânico e mineral), o seu descarte após saturação completa ao lodo das estações pode representar enriquecimento com os nutrientes P e N em processos posteriores de reciclagem do lodo, como a compostagem. No entanto, para avançarmos no emprego de adsorventes para essa finalidade estudos ainda são necessários para esclarecer a extensão do enriquecimento, forma e espécies liberadas dos nutrientes ao solo e os mecanismos de interação para com processos de reciclagem posteriores.

REFERÊNCIAS⁵

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10561: Águas – Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) – Método do cone de Imhoff**. Rio de Janeiro, 1988.

_____. **NBR 10664: Águas – Determinação de resíduos (sólidos) – Método gravimétrico**. Rio de Janeiro, 1989.

_____. **NBR 12772: Águas – Determinação de fósforo**. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 13736: Águas – Determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico**. Rio de Janeiro, 1996.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, v. 99, p. 19–33, 1 mar. 2014.

AHMED, M. B. et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*, v. 214, p. 836–851, 2016.

ALVAREZ V, V. H. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, n. 1, p. 24–32, 2000.

BACELO, H. et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 381, p. 122566, 1 fev. 2020.

BAKATULA, E. N. et al. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 8, p. 7823–7833, 2 mar. 2018.

BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; RICE, E.W. (Ed.). 5210 D. Respirimetric method. In: BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; RICE, E.W. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd. ed. Washington: American Water Works Association; Water Environment Association; American Public Health Association, 2017a.

_____. 5220 D. Closed reflux, colorimetric method. In: BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; RICE, E.W. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd. ed. Washington: American Water Works Association; Water Environment Association; American Public Health Association, 2017b.

BOWER, C. E.; HOLM-HANSEN, T. A Salicylate–Hypochlorite Method for Determining Ammonia in Seawater. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v. 37, n. 5, p. 794–798, 1980.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA, 2017.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Sistema Nacional de Informação sobre

⁵ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

Saneamento (SNIS). **Painel de Saneamento – Esgoto – Indicadores Brasil 2020**. Brasil, 2020. Disponível em: < http://appsnis.mdr.gov.br/indicadores/web/agua_esgoto/mapa-esgoto/>. Acesso em: 06 abr. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 2005. Disponível em: < https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcdaltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 30 dez. 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasil, 2011. Disponível em: < http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627>. Acesso em: 30 dez. 2021.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **This journal**, v. 60, p. 309–319, 1938.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 419–428, 2012.

CHOI, J. W. et al. Comparison of surface-modified adsorbents for phosphate removal in water. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 6, p. 2881–2890, jul. 2012.

DAI, Y. et al. Utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus. **Journal of Cleaner Production**, v. 257, 1 jun. 2020.

DIONISIOU, N. S.; MATSI, T.; MISOPOLINOS, N. D. Phosphorus adsorption-desorption on a surfactant-modified natural zeolite: A laboratory study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 1, p. 1–10, 28 nov. 2013.

FANG, C. et al. Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 9, p. 9217–9237, 5 set. 2014.

FANG, C. et al. Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar. **Journal of Environmental Science**, v. 29, p. 106–114, 2015.

FANG, L. et al. Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, 20 jan. 2020.

FIDEL, R. B.; LAIRD, D. A.; THOMPSON, M. L. Evaluation of Modified Boehm Titration Methods for Use with Biochars. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 6, p. 1771–1778, nov. 2013.

GŁADYSZ-PŁASKA, A. Application of modified clay for removal of phenol and PO₄³⁻ ions from aqueous solutions. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, n. 7–8, p. 692–699, 27 set. 2017.

GOERTZEN, S. L. et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1252–1261, 1 abr. 2010.

GUAYA, D. et al. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminium oxide modified natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 204–213, 1 jul. 2015.

GUO, X. XIA; LIU, H. TAO; ZHANG, J. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. **Waste Management**, v. 102, p. 884–899, 1 fev. 2020.

JORGENSEN, T. C.; WEATHERLEY, L. R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1723–1728, 2003.

LI, F. et al. Effects of Mineral Additives on Biochar Formation: Carbon Retention, Stability, and Properties. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 19, p. 11211–11217, 7 out. 2014.

LI, R. et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 96–107, 2017.

LIANG, X. et al. Phosphorus speciation and release kinetics of swine manure biochar under various pyrolysis temperatures. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 26, p. 25780–25788, 21 set. 2018.

LOGANATHAN, P. et al. Removal and Recovery of Phosphate from Water Using Sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847–907, 18 abr. 2014.

MAITI, S. **Handbook of Methods In Environmental Studies: Water and Wastewater Analysis**. 2 ed. Jaipur, Índia: ABD Publishers, v. 1, p. 104 - 108, 2004.

MATUŠTÍK, J.; HNÁTKOVÁ, T.; KOČÍ, V. Life cycle assessment of biochar-to-soil systems: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120998, 20 jun. 2020.

MELO, L. C. A. et al. Biochar-based fertilizer effects on crop productivity: a meta-analysis. **Plant and Soil**, v. 472, n. 1–2, p. 45–58, 2022.

MITROGIANNIS, D. et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 510–522, 2017.

MOR, S.; CHHODEN, K.; RAVINDRA, K. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 673–680, 15 ago. 2016.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. In: **5º Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB)**. Rio de Janeiro/RJ: ABES, 2009. p. 428.

NARDIS, B. O. et al. Phosphorus recovery using magnesium-enriched biochar and its potential use as fertilizer. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 67, n. 8, p. 1017–1033, 3 jul. 2021.

NOVAIS, S. V. et al. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with $MgCl_2$ for phosphorus adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 36–44, 2018.

NOVAIS, S. V. et al. Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 825–835, 2018b.

OICKLE, A. M. et al. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3313–3322, 1 out. 2010.

PANDEY, D.; DAVEREY, A.; ARUNACHALAM, K. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120267, 10 maio 2020.

PARK, J. H. et al. Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, n. 6, p. 969–983, 4 dez. 2015.

PHAM, T. H. et al. La-modified ZSM-5 zeolite beads for enhancement in removal and recovery of phosphate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 37–44, 1 maio 2019.

PINTO, M. DE C. E. et al. Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 36–46, 2019.

POGORZELSKI, D. et al. Biochar as composite of phosphate fertilizer: Characterization and agronomic effectiveness. **Science of the Total Environment**, v. 743, 15 nov. 2020.

PRASHANTHA KUMAR, T. K. M. et al. Nanoscale materials as sorbents for nitrate and phosphate removal from water. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 389–400, 1 jun. 2018.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116995, 2021.

SALEH, M. E.; HEDIA, R. M. R. Mg-Modified Sugarcane Bagasse Biochar for Dual Removal of Ammonium and Phosphate Ions from Aqueous Solutions. **Alexandria Science Exchange Journal**, v. 39, n. 1, p. 74–91, 31 mar. 2018.

SÃO PAULO. **Decreto nº 8468**, de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. São Paulo, Brasil, 1976. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1976/decreto-8468-08.09.1976.html>>. Acessado em: 09 dez. 2021.

SHI, J. et al. Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 2017, n. 3, p. 621–635, 2017.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B: Acid digestion of Sediments, Sludges, and Soils**. Washington, DC: U. S. EPA, 2 rev., 1996.

_____. **Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry**. Washington, DC: U. S. EPA, 4 rev., 2014.

VAN VINH, N. et al. Arsenic(III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 1283–1294, 29 abr. 2015.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

WENDLING, L. A. et al. Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability. **Applied Geochemistry**, v. 37, p. 157–169, 1 out. 2013.

XIANG, W. et al. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 252, p. 126539, 1 ago. 2020.

XIAO, X.; CHEN, B. Interaction Mechanisms between Biochar and Organic Pollutants. In: GUO, M.; HE, Z.; UCHIMIYA, S. M. **Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers**. Madison, USA: Soil Science Society of America, v. 63, 2015. p. 225–257.

YANG, W. et al. Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 23, p. 2484–2522, 2020.

YUAN, J.-H.; XU, R.-K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol. **Soil Use and Management**, v. 27, n. 1, p. 110–115, mar. 2011.

ZHANG, B. et al. Preferable adsorption of nitrogen and phosphorus from agricultural wastewater using thermally modified zeolite-diatomite composite adsorbent. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 10, 1 out. 2019.

ZHANG, M. et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 26–32, 1 nov. 2012.