

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REMOÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTE POR MEIO DE
ADSORÇÃO EM BENTONITA MODIFICADA, TECHPHOS®**

Monica Cristina de Assis Abilio*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRA PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini

* **Vínculo empregatício:** Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos

**São Carlos - SP
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Monica Cristina de Assis Abilio, realizada em 28/05/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini (UFSCar)

Profa. Dra. Leila Jorge Patrizzi (SAAE)

Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho (UFABC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À minha mãe Marlene e ao meu pai Eliseu (in memoriam)

Ao meu filho Davi e ao meu marido André

Aos meus irmãos, Lucas e Marcelo

Aos meus avós maternos, Benvindo (in memoriam) e Alzira

Aos meus avós paternos, Alcire (in memoriam) e Lola (in memoriam)

Com amor, dedico.

*“Bem-aventurado o homem que acha sabedoria,
e o homem que adquire conhecimento”*

Provérbios 3:13

*Se, a princípio, a ideia não é absurda,
então não há esperança para ela.*

Albert Einstein

Agradecimentos

A Deus pela vida e força para a realização deste trabalho, e por manter sempre viva a minha esperança.

À minha mãe Marlene e ao meu marido André, pelo apoio e por sempre acreditarem em mim.

Ao meu filho Davi, por me incentivar a ser o exemplo.

Ao Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini, pela oportunidade, orientação e incentivo, por acreditar na realização desta pesquisa e pela ajuda neste trabalhoso caminho do conhecimento.

Ao Presidente do SAAE, Eng. Benedito Carlos Marchezin, pela autorização para o desenvolvimento deste trabalho.

À Dr. Leila Jorge Patrizzi, pela amizade, apoio e por sempre ter disposição em ajudar.

Aos colegas de trabalho da ETE Monjolinho, pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

À UFSCar, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química pelo suporte acadêmico e administrativo para o desenvolvimento do meu mestrado profissional.

Aos meus familiares pelo incentivo e apoio.

Lista de Siglas e Abreviaturas

[]	Concentração
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional das Águas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSIRO	<i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation</i>
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de tratamento de esgoto
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês, <i>International Organization for Standardization</i>)
K _b	Constante de basicidade
MBR	Biorreator com membranas de ultrafiltração
NBR	Norma Brasileira
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez (do inglês, <i>nephelometric turbidity units</i>)
PAC	Cloreto de polialumínio (do inglês, <i>polyaluminium chloride</i>).
pH	Potencial hidrogeniônico
pH ₀	Potencial hidrogeniônico inicial
PRODES	Programa de Despoluição de Bacias Hidrográficas
P _s	Produto de solubilidade

rpm rotações por minuto

SAAE Serviço Autônomo de Água e Esgoto

UASB Reator anaeróbio de fluxo ascendente (do inglês, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - Características dos efluentes da ETE Monjolinho: após o tratamento biológico (reatores UASB) e, após o tratamento físico-químico (saída) no período de 2016 a 2019.	13
TABELA 3.2 - Precipitados formados durante a precipitação do fosfato com o cálcio.	19
TABELA 4.1 - Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2^4 para os ensaios de precipitação de estruvita em efluente final.	28
TABELA 4.2 - Condições dos ensaios do planejamento fatorial 2^4 para avaliação da precipitação da estruvita em efluente final.	29
TABELA 4.3 - Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2^5 para os ensaios de precipitação de estruvita em efluente dos reatores UASB.	31
TABELA 4.4 - Condições dos ensaios do planejamento fatorial 2^5 para avaliação da precipitação da estruvita em efluente dos reatores UASB.	31
TABELA 4.5 - Metodologias das análises e os respectivos equipamentos utilizados.	40
TABELA 5.1 - Parâmetros estudados na precipitação da estruvita (efluente final) e as concentrações de fósforo obtidas no sobrenadante filtrado a $0,45 \mu\text{m}$	41
TABELA 5.2 - Parâmetros estudados na precipitação da estruvita (efluente do UASB) e as concentrações de fósforo obtidas no líquido sobrenadante filtrado a $0,45 \mu\text{m}$	44
TABELA 5.3 - Condições dos ensaios de precipitação de ortofosfatos de cálcio no efluente dos reatores UASB e as concentrações de fósforo obtidas no líquido sobrenadante.	46
TABELA 5.4 - Dados cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o adsorvente NT-25Fe-Cl.	55
TABELA 5.5 - Parâmetros experimentais obtidos a partir das equações de Langmuir e Freundlich, sendo R^2 o coeficiente de correlação.	57
TABELA 5.6 - Resultados dos experimentos de adsorção com NT-25Fe-Cl seguida de coagulação e floculação.	59
TABELA 5.7 - Resultados dos experimentos de remoção de fósforo com NT-25Fe-Cl, PAC e polímero.	60
TABELA 5.8 - Resultados dos experimentos de remoção de fósforo com TechPhos®, PAC e polímero.	60

Lista de Figuras

FIGURA 3.1 - Fase bioquímica do ciclo do fósforo: o fósforo circula naturalmente entre a planta e o solo.	6
FIGURA 3.2 - Esquema simplificado de tratamento da ETE Monjolinho.	12
FIGURA 3.3 - Diagrama de distribuição da amônia, NH ₃ e do íon amônio, NH ₄ ⁺ em função do pH da solução.	16
FIGURA 3.4 - Gráfico de distribuição das espécies H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ e PO ₄ ³⁻ em função do pH da solução.	17
FIGURA 3.5 - Frações dos íons Mg ²⁺ e MgOH ⁺ em função do pH do meio.	18
FIGURA 3.6 - Curva limite de solubilidade da estruvita em função do pH.	18
FIGURA 3.7 - Estrutura química da montmorilonita.	23
FIGURA 4.1 - Equipamento tipo <i>jartest</i> utilizado para os ensaios de precipitação de estruvita em efluente.	30
FIGURA 4.2 - Esquema do estudo de precipitação de ortofosfatos de cálcio no efluente dos reatores UASB.	33
FIGURA 4.3 - Equipamento tipo <i>jartest</i> utilizado nos ensaios de remoção de fósforo com adsorventes.	34
FIGURA 4.4 - Esquema experimental para os ensaios com efluente tratado com adsorvente e posteriormente com PAC e polímero.	38
FIGURA 4.5 - Esquema dos ensaios em <i>jartest</i> com dosagens de adsorvente, PAC e polímero, simultaneamente.	39
FIGURA 5.1 - Curva limite de solubilidade da estruvita em função do pH. Log (P _s) para os ensaios com efluente final (●) e efluente UASB (■), em pH 7 e 10.	43
FIGURA 5.2 - Curva de solubilidade de ortofosfatos de cálcio em função do pH.	47
FIGURA 5.3 - Efeito da concentração dos adsorventes NT-25Fe e NT-25Fe-Cl: (a) porcentagem de remoção de P e (b) capacidade de adsorção de fósforo (Q).	49
FIGURA 5.4 - Variação do pH no início e no término dos ensaios de adsorção em função da concentração do adsorvente: (a) NT-25Fe e (b) NT-25Fe-Cl.	51
FIGURA 5.5 - Porcentagem de remoção de fósforo em função da concentração do adsorvente NT-25Fe-Cl em amostras de efluente com materiais sólidos e sem materiais sólidos.	52
FIGURA 5.6 - Porcentagem de remoção de fósforo em função da concentração de adsorvente em efluente dos reatores UASB e efluente MBR.	53
FIGURA 5.7 - Capacidade de adsorção de fósforo (Q) por NT-25Fe-Cl em função do tempo.	54
FIGURA 5.8 - Modelo de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) para a influência do tempo de contato na quantidade de fósforo adsorvido por NT-25Fe-Cl.	55

-
- FIGURA 5.9 - Isotermas de adsorção para NT-25Fe-Cl: (a) Isoterma de Langmuir, $1/Q$ versus $1/C_e$; e (b) Isoterma de Freundlich, $\log Q_e$ versus $\log C_e$ para determinação dos parâmetros experimentais.57
- FIGURA 5.10 - Foto do experimento com PAC e polímero. (a) efluente tratado previamente com NT-25Fe-Cl e (b) efluente tratado apenas com PAC e polímero.59
- FIGURA 5.11 - Porcentagens de remoção de fósforo para os adsorventes NT-25Fe e Phoslock®.....61

Resumo

REMOÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTE POR MEIO DE ADSORÇÃO EM BENTONITA MODIFICADA, TECHPHOS®. Grande parte das atividades humanas que usam água produzem efluentes que podem conter grandes quantidades de contaminantes, como matéria orgânica, compostos nitrogenados, fosfatados e metais. Em países em desenvolvimento, a grande maioria das águas residuárias é lançada diretamente no ambiente, sem qualquer tipo de tratamento. No Brasil, a maioria das estações de tratamento de esgoto executa apenas as etapas primária e secundária e não aplica tecnologias de remoção de compostos nitrogenados e fosfatados de seus efluentes. Altas concentrações destes compostos nos corpos hídricos podem causar prejuízos à vida aquática, destacando-se o fósforo, como o principal responsável pelos processos de eutrofização. O fósforo é essencial para o desenvolvimento de organismos vivos e é utilizado em grande escala para a fertilização de solos e produção mundial de alimentos. Os compostos de fósforo utilizados para fabricação de fertilizantes são extraídos de rochas fosfáticas, que são fontes não renováveis deste nutriente. A proposta da pesquisa é a remoção de fósforo do efluente da estação de tratamento de esgoto Monjolinho de São Carlos (ETE Monjolinho), para fins de melhoria da qualidade do efluente, proteção da vida aquática e abertura da possibilidade de reuso deste fósforo para fins de fertilização de solos. Foram avaliadas estratégias de remoção de fósforo por precipitação da estruvita, precipitação como ortofosfatos de cálcio e finalmente adsorção em um argilo mineral modificado (bentonita modificada). Foram avaliados parâmetros importantes no processo de cristalização da estruvita, como pH, concentração dos íons constituintes, gradiente de agitação e tempo de indução, porém o processo mostrou-se inviável, pois não houve cristalização de estruvita. No estudo de precipitação de ortofosfatos de cálcio foram avaliados diferentes valores de pH com a adição de fonte de cálcio, porém também não foram obtidos resultados satisfatórios nas condições estudadas. Também foram realizados ensaios em *jarrest* com um argilo mineral modificado para adsorção de fósforo, e em combinação com a aplicação de polímero e cloreto de polialumínio (PAC). A partir dos estudos de cinética de adsorção e isoterma de adsorção, o processo mostrou-se favorável, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 3,08 mg P g⁻¹ de adsorvente. Diante dos resultados, observou-se a viabilidade no uso de bentonita modificada para a remoção de compostos fosfatados em efluente, com

remoções de fósforo de até 97% em combinação com PAC, obtendo, então, uma condição otimizada para a remoção de fósforo no efluente da ETE Monjolinho.

Palavras chaves: estruvita, fósforo (remoção), esgoto sanitário, adsorção, bentonita modificada, ferro.

Abstract

PHOSPHORUS REMOVAL IN EFFLUENT BY MEANS OF ADSORPTION IN MODIFIED BENTONITE, TECHPHOS®. Most of the human activities that use water produce effluents which can contain large amounts of contaminants, such as organic matter, nitrogen compounds, phosphates and metals. In developing countries, the vast majority of wastewater is discharged directly into the environment, without any kind of treatment. In Brazil, usually wastewater treatment plants perform only the primary and secondary stages and do not apply technologies to remove nitrogenous and phosphate compounds from their effluents. High concentrations of these compounds in the water bodies can cause damage to the aquatic life, especially phosphorus, the main responsible for eutrophication processes. Phosphorus is essential for the development of living organisms and is also used in a large scale for soil fertilization and world food production. Phosphorus used to manufacture fertilizers are extracted from phosphate rocks, which are non-renewable sources of this nutrient. The aim of this research is to investigate the removal of phosphorus from the effluent of the wastewater treatment plant Monjolinho of São Carlos city (WWTP Monjolinho), for the purpose of improving the quality of the effluent, protecting aquatic life and to propitiate an alternative of reusing this phosphorus for soil fertilization and plants nutrition. Phosphorus removal strategies were evaluated by struvite precipitation, precipitation as calcium orthophosphates and finally adsorption on a modified mineral clay (modified bentonite). Important parameters in the struvite crystallization process were evaluated, such as pH, concentration of constituent ions, agitation gradient and induction time, however the process proved to be unfeasible, because none struvite crystallization was observed. In the precipitation study of calcium orthophosphates, different pH values were carried out and evaluated, using a calcium source, also unsuccessful in the precipitation processes. Jarrest tests were also performed with a mineral clay modified for phosphorus adsorption, and in combination with the application of polymer and polyaluminium chloride (PAC). From the adsorption kinetics and adsorption isotherm studies, the process proved to be favorable, obtaining a maximum adsorption capacity of 3.08 mg P g^{-1} of adsorbent. In view of the results, the feasibility of using modified bentonite for the removal of phosphate compounds in effluent was observed, with phosphorus removal of up to 97% in combination with PAC, thus obtaining an optimized condition for the removal of phosphorus in the effluent of WWTP Monjolinho.

Key words: struvite, phosphorus (removal), sanitary wastewater, adsorption, modified bentonite, iron.

Sumário

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - OBJETIVOS.....	4
2.1 - Objetivos gerais	4
2.2 - Objetivos específicos	4
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 - Fósforo	5
3.2 - Tratamento de esgoto no Brasil.....	8
3.3 - Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho	9
3.4 - Precipitação de estruvita em efluentes	13
3.4.1- Razão molar PO_4^{3-} : Mg^{2+} : NH_4^+	14
3.4.2 - pH	15
3.5 - Precipitação de ortofosfatos de cálcio	18
3.6 - Adsorção	19
3.7 - Adsorvente bentonita.....	22
3.8 - Adsorção de fósforo.....	24
3.9 - Análise de fósforo	26
4 - METODOLOGIA	27
4.1 - Etapa I - Precipitação de estruvita.....	27
4.2 - Etapa II - Precipitação de ortofosfatos de cálcio.....	33
4.3 - Etapa III - Adsorção de fósforo por bentonita modificada	34
4.3.1 - Cinética de adsorção	36
4.3.2 - Isoterma de adsorção	36
4.3.3 - Ensaios com adsorvente, PAC e polímero	37
4.3.4 - Adsorção de fósforo em NT-25Fe e Phoslock®.....	39
4.4 - Determinações analíticas	40
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 - Etapa I - Precipitação de estruvita.....	41
5.2 - Etapa II - Precipitação de ortofosfatos de cálcio.....	46
5.3 - Etapa III - Adsorção de fósforo por bentonita modificada	48
5.3.1 - Cinética de adsorção	53
5.3.2 - Isoterma de adsorção	56
5.3.3 - Ensaios com adsorvente, PAC e polímero	58

5.3.4 - Adsorção de fósforo em NT-25Fe e Phoslock®.....	61
6 - CONCLUSÕES.....	63
7 - PRODUTO DO ESTUDO.....	65
8 - SUGESTÕES PARA FUTUTOS TRABALHOS	66
Referências bibliográficas	67

1 - INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a urbanização têm originado a contaminação dos recursos hídricos pelo lançamento de seus próprios efluentes. Estes efluentes contêm grandes quantidades de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e diferentes macro e micro elementos (RAHMAN et al., 2014).

O nitrogênio e o fósforo são importantes nutrientes para o crescimento de organismos vivos como plantas e animais. Em concentrações elevadas nos corpos hídricos, tornam-se uma fonte de poluição, favorecendo a eutrofização. Esse processo consiste no rápido desenvolvimento de cianobactérias, formando extensas populações que se desenvolvem próximas à superfície e aproveitam o máximo de radiação solar e oxigênio dissolvido disponível. Em muitos casos, há mortandade em massa de peixes associada à ausência de oxigênio dissolvido e aumento da quantidade de matéria orgânica em decomposição (TUNDISI, 2003).

A maioria das estações de tratamento de esgoto no Brasil visa a remoção de compostos orgânicos, o que resulta no lançamento de efluentes com quantidades significativas de compostos nitrogenados e fosforados diretamente nos corpos d'água. Entretanto, muitas estações já começaram há alguns anos a inovar e buscar novas tecnologias para remoção de nutrientes (CHEIS, 2014).

As legislações vigentes que regulamentam os padrões de qualidade e lançamento de efluentes nos corpos hídricos são o Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 (estado de São Paulo) e a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Essas leis não estabelecem valor máximo permitido para lançamento de fósforo, porém a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA, estabelece o limite de 0,020 a 0,15 mg L⁻¹ para fósforo total em águas superficiais, de acordo com a classificação das águas doces em classes 1, 2 e 3. Esta resolução estabelece que, não havendo metas obrigatórias para este parâmetro no efluente a ser lançado, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, o padrão de qualidade a ser obedecido será aquele que consta na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado (BRASIL, 2011), de modo que o lançamento não altere a classe de enquadramento do corpo hídrico.

Estações de tratamento de esgoto que descartam seus efluentes em corpos receptores classificados como água doce de classe 4, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA, não tem a obrigatoriedade da remoção de fósforo no efluente

tratado, como é o caso da ETE Monjolinho de São Carlos, porém existe a preocupação ambiental em contribuir com a despoluição do corpo d'água receptor e proteção da vida aquática.

A remoção de fósforo em efluentes pode ser realizada por meio de processos físico-químicos ou biológicos. Nos processos físico-químicos, a remoção de fósforo geralmente envolve a incorporação do fosfato em sólidos suspensos e sua subsequente remoção, sendo o aglomerado destes sólidos habitualmente chamado de lodo (METCALF E EDDY, 2016).

A remoção de fósforo é realizada por precipitação e coagulação, que ocorrem concorrentemente, porém no esgoto, a precipitação ocorre mais rapidamente devido a maior diversidade de constituintes (GUALBERTO, 2009).

A coagulação, geralmente realizada por sais de alumínio e de ferro, resulta de dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva, e depende da concentração do metal e do pH final da mistura; o segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água (DI BERNARDO et al., 2017, p. 249).

Em processos biológicos, a remoção de fósforo é realizada através da alternância entre condições aeróbias e anaeróbias, por meio de bactérias que são capazes de armazenar quantidades excessivas de fósforo como polifosfato em suas células. Com a remoção biológica de fósforo, pode-se atingir efluentes com concentrações em torno de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo (METCALF e EDDY, 2016; VON SPERLING, 2014).

O uso de adsorventes derivados da argila natural bentonita na remoção de fósforo em ambientes aquáticos vem sendo estudado por diversos pesquisadores como uma alternativa eficiente e de baixo custo (HAGHSERESHT et al., 2009; KUROKI et al., 2014; KURZBAUM e SHALOM, 2016; XAVIER, 2019; YAGHOUBI-RAHNI et al., 2017). Neste processo, o fosfato é incorporado a uma matriz sólida (bentonita) através da formação de um composto insolúvel de fosfato.

Considerando a necessidade de remoção e recuperação de fósforo do esgoto, o presente trabalho visou a remoção de fósforo do efluente da ETE Monjolinho a partir de uma bentonita modificada, um adsorvente natural, de baixo custo e de origem nacional com a capacidade de retenção de fósforo em meio aquoso.

Dentro de um futuro próximo, os efluentes não serão mais um material perigoso e indesejado, será um recurso valioso quando forem submetidos a processos de tratamento (UNESCO, 2017).

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivos gerais

Os objetivos gerais da presente pesquisa de mestrado profissional são: remoção de fósforo por meio da precipitação da estruvita no efluente final e no efluente do tratamento biológico da ETE Monjolinho de São Carlos, remoção de fósforo por meio da precipitação de ortofosfatos de cálcio no efluente do tratamento biológico da ETE Monjolinho, e remoção de fósforo utilizando bentonita modificada como material adsorvente de compostos fosfatados no efluente do tratamento biológico da ETE Monjolinho.

2.2 - Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência da remoção de fósforo com o adsorvente bentonita modificada, TechPhos®;
- Avaliar uma concentração adequada de dosagem do adsorvente no efluente;
- Avaliar a possibilidade de combinação do uso do adsorvente com os processos já existentes na ETE Monjolinho.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão abordados aspectos referentes ao fósforo no efluente e no ambiente aquático, no que se refere ao tratamento de esgoto no Brasil, a estruvita, a precipitação de ortofosfatos de cálcio em efluentes, o processo de adsorção e a remoção de fósforo de efluentes pelo processo de adsorção em bentonita modificada.

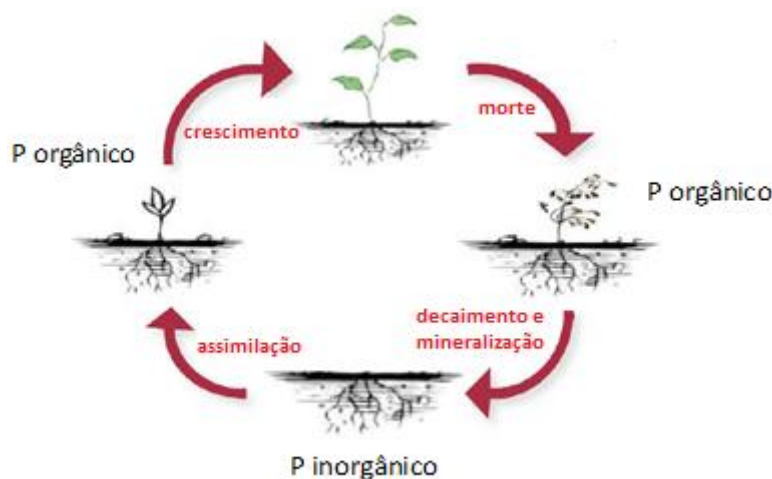
3.1 - Fósforo

Em 2020 completa 351 anos da descoberta do fósforo pelo alquimista alemão Henning Brandt (CORDELL e WHITE, 2011). O fósforo é um não metal pertencente ao grupo do nitrogênio na tabela periódica e é conhecido pelos pesquisadores por suas características luminescentes e reativas (JONES et al., 2020). O fósforo raramente é encontrado em sua forma elementar (P), combina-se com quatro átomos de oxigênio para formar o íon fosfato (PO_4^{3-}) (LE CORRE et al., 2009; SHRIVER e ATKINS, 2008). O fosfato ocorre principalmente nas rochas fosfáticas, como as apatitas, formas minerais de fosfato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ATKINS e JONES, 2012).

O fósforo possui papéis fundamentais na biologia e na agricultura. Juntamente com o nitrogênio e potássio, é um nutriente essencial para o crescimento de muitos organismos vivos, como plantas e animais. Entretanto, devido à baixa solubilidade de muitos fosfatos metálicos, estes compostos são escassos no solo, e, portanto, os hidrogenofosfatos são componentes importantes dos fertilizantes balanceados. O fósforo é um constituinte importante de membranas celulares, dos ácidos nucleicos (DNA e RNA), da molécula de trifosfato de adenosina (ATP), que é a unidade de transferência de energia dos seres vivos, além disso, o fosfato de cálcio é um composto essencial nos dentes e ossos (SHRIVER e ATKINS, 2008).

No ciclo natural do fósforo, ilustrado na Figura 3.1, as bactérias decompõem e mineralizam a matéria vegetal morta no solo, originando as formas inorgânicas do fósforo, os ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4), tornando-se disponível no sistema solo-planta (CORDELL, 2010). O fosfato também pode estar disponível no solo oriundo do intemperismo de rochas fosfáticas.

FIGURA 3.1 - Fase bioquímica do ciclo do fósforo: o fósforo circula naturalmente entre a planta e o solo.



Fonte: CORDELL (2010) (adaptado).

Entretanto, PASEK (2019) e BAINS et al. (2019) sugerem que compostos reduzidos de fósforo, como o gás fosfina (PH_3), devem ser considerados como parte do ciclo biogeoquímico do fósforo, pois desempenham um papel importante ligando a química do fósforo na atmosfera, litosfera e em atividades biológicas. Pequenas quantidades de fosfina são amplamente encontradas no ambiente, e sua produção é associada a pântanos e outros locais com atividade biológica anaeróbica, porém a formação natural deste composto ainda não é bem esclarecida (BAINS et al., 2019; FAN et al., 2020). É possível que muito em breve, o conceito de que o fósforo não possui fase gasosa em seu ciclo natural seja abandonado.

A aplicação de compostos de fósforo como fertilizante mineral vem sendo empregada desde 1840 quando o químico alemão Justus von Liebig descobriu que o fósforo era um nutriente limitante no crescimento das plantas. Anteriormente, a produção de culturas era em função da disponibilidade natural de fósforo no solo, da adubação com excrementos animais, resíduos de culturas, ou até mesmo excretas humanas (CORDELL e WHITE, 2011).

Os fertilizantes fosfatados provêm da exploração de rochas fosfáticas, e, apesar do fósforo ser abundante na crosta terrestre, é um elemento geoquimicamente escasso (LE CORRE et al., 2009), sendo que sua maior parte se encontra inacessível, como no fundo do mar e contendo elementos contaminantes, como cádmio, o que faz

com que apenas uma pequena parcela esteja disponível para uso como fertilizante (SCHRÖDER et al., 2010).

Os maiores depósitos de fósforo no mundo estão localizados em Marrocos, China e Estados Unidos, respectivamente (RAHMAN et al., 2014). A demanda de fósforo em países desenvolvidos é menor, devido a aplicação excessiva de compostos fosfatados nos solos em décadas passadas, resultando em solos saturados. Já em países emergentes a situação é diferente, devido, principalmente a dificuldades de acesso ao mercado de fertilizantes, então há necessidade de aumentar a fertilidade dos solos para atender a demanda populacional (CORDELL e WHITE, 2011). O Brasil é o quarto maior consumidor de insumos destinados à fabricação de fertilizantes, e importa 75% do total utilizado (MAPA, 2018).

Cerca de 90% do fósforo extraído é utilizado para produção de alimentos, portanto a demanda por fertilizantes de fósforo está fortemente relacionada ao crescimento populacional (PANTANO et al., 2016). As médias e altas previsões para população no ano 2050 são de 9,7 e 11 bilhões de habitantes, respectivamente (ONU, 2019). Isso significa um aumento aproximado de 13 a 40% em relação à população de 2019, que era de quase 8 bilhões de habitantes. Então, o consumo global de fósforo deve aumentar na mesma porcentagem, no entanto, as estimativas indicam um pico de produção de fósforo por volta de 2035 (CORDELL, 2010).

Cientificamente, existem várias discussões sobre o tempo de depleção das jazidas de rochas fosfáticas no mundo, já que são recursos não renováveis. VAN KAUWENBERGH (2010) estima que estes recursos durem de 300 a 400 anos, por outro lado, LI et al. (2020) estima que os recursos fosfáticos estarão esgotados nos próximos cem anos.

Outra questão muito importante envolvendo o fósforo é o seu impacto nos corpos hídricos. O nitrogênio e o fósforo presentes nos rios e lagos são nutrientes de grande importância para a cadeia alimentar, entretanto, quando lançados em altas concentrações em águas superficiais provocam a eutrofização. Este fenômeno pode levar à redução do oxigênio dissolvido, provocando mortandade de peixes e outras espécies aquáticas (TUNDISI, 2003). Além disso, a eutrofização causa um crescimento excessivo de algas que se beneficiam com o aporte de nutrientes, e essas algas produzem substâncias tóxicas que têm efeitos nocivos para a saúde humana e para a biota aquática em geral (TUNDISI et al., 2006).

VAN DER KOOIJ et al. (2020) sugerem a recuperação de fósforo a partir de esgoto sanitário como contribuição para uso mais eficiente do fósforo e garantir sua disponibilidade para produção futura de alimentos. Para tal, citam rotas de ciclagem de fósforo como: via lodo de esgoto sanitário e estruvita recuperada de águas residuárias municipais. Em 2017, a Alemanha iniciou a recuperação de fósforo impulsionada por leis obrigatórias, mesmo que utilizando tecnologias não viáveis economicamente (JONES et al., 2020).

O desenvolvimento de tecnologias para a recuperação de nutrientes como, nitrogênio e fósforo, a partir do esgoto está avançando e incentivando a integração entre as disciplinas em busca de melhores modulagens na economia, ciências sociais e políticas públicas. O Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Recursos Hídricos, publicado em 2017, teve como título “Águas Residuais, o Recurso Inexplorado” (UNESCO, 2017), destacando o vasto potencial dos efluentes como fonte de recursos, tais como energia e nutrientes. Com a recuperação de nutrientes dos efluentes, o despejo de contaminantes nos ambientes aquáticos diminui, melhorando a qualidade dos recursos hídricos e preservando a vida aquática.

3.2- Tratamento de esgoto no Brasil

Uma ETE municipal tem a finalidade de tratar os esgotos sanitários gerados por uma cidade, reduzindo as concentrações de contaminantes específicos para que o descarte no corpo hídrico não o torne impróprio, nocivo à saúde, ou danoso à fauna e à flora. Em geral, as estações de tratamento de esgoto removem a matéria orgânica, microrganismos patogênicos, sólidos em suspensão e, em circunstâncias especiais, os nutrientes, como fósforo e nitrogênio de seus efluentes (ANA, 2017; LEME, 2014).

No Brasil, o índice médio da população atendida com rede de coleta de esgoto é de 53,2%; e quanto ao tratamento de esgoto, o índice médio do país chega a 46,3% para estimativas de esgoto gerado e 74,5% para os esgotos que são coletados (BRASIL, 2019a). Atualmente, há uma ampla variedade de tecnologias de tratamentos de esgoto, sendo que a seleção do processo está relacionada com as características do próprio esgoto, do corpo d'água receptor e da legislação vigente.

De acordo com ANA (2017), 4,7% das estações de tratamento de esgoto no Brasil são contempladas com unidades de remoção de nutrientes. Este processo é considerado um tratamento avançado e terciário, já que o tratamento primário prevê a remoção de sólidos sedimentáveis e o tratamento secundário prevê a remoção de matéria orgânica e material solúvel. (VON SPERLING, 2007).

As concentrações de fósforo presentes em esgoto doméstico estão na faixa de 4 a 16 mg L⁻¹ (METCALF e EDDY, 2016). Em países em desenvolvimento como o Brasil, a concentração de fósforo é de aproximadamente 7 mg L⁻¹. As principais fontes de fósforo em esgoto doméstico são detergentes e excreções humanas, sendo que uma pessoa contribui com a emissão de aproximadamente 1 g de fósforo por dia (VON SPERLING, 2007).

Visando reduzir riscos à saúde do ecossistema e da população, em março de 2001, a Agência Nacional de Águas (ANA) criou o Programa de Despoluição de Bacias Hidrográficas (PRODES), também conhecido como “programa de compra de esgoto tratado”. O PRODES consiste na concessão de estímulo financeiro pela União, na forma de pagamento pelo esgoto tratado, a prestadores de serviço de saneamento que investirem na implantação, ampliação e operação de estações de tratamento de esgoto, desde que cumpridas as condições previstas em contrato. Além de incentivar a implantação de estações de tratamento, o programa tem como principal objetivo reduzir os níveis de poluição em bacias hidrográficas e proteger os mananciais de sistemas de produção de água (ANA, 2011).

Dentre outras exigências, o contrato com o PRODES determina a remoção de 85% de fósforo total do esgoto, como padrão de eficiência de tratamento. Este projeto destaca a importância em investimentos em tecnologias de remoção de nutrientes, como o fósforo, dada sua importância no processo de descontaminação de bacias hidrográficas.

A ETE Monjolinho foi contemplada com o estímulo financeiro do PRODES durante o período de 2010 a 2013. Para cumprimento de contrato, neste período, a estação removeu 85% do fósforo total enfrentando inúmeras dificuldades.

3.3- Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2019 a população de São Carlos foi estimada em 251.983 habitantes. A ETE

Monjolinho, localizada na estrada vicinal Cônego Washington José Pêra, s/n, área rural de São Carlos trata, atualmente, 98% do esgoto gerado pela população, com uma vazão média de aproximadamente 600 L s⁻¹. A estação foi inaugurada em dezembro de 2008.

A tecnologia de tratamento empregada na estação foi desenvolvida para tratar esgoto exclusivamente doméstico, combinando dois tipos de tratamento, biológico e físico-químico, com as seguintes etapas: tratamento preliminar; tratamento biológico; tratamento físico-químico: coagulação/ floculação/ flotação por ar dissolvido; aeração: escada hidráulica.

Quando o esgoto bruto chega à estação passa pelo tratamento preliminar que constitui em peneiras mecanizadas e grades para retirada de materiais grosseiros. Nesta etapa, também acontece a remoção de areia e gorduras e medição da vazão de entrada. O material retido é armazenado em caçambas e encaminhado a aterro sanitário adequado e autorizado para o recebimento deste tipo de material.

Após esta etapa, o efluente é encaminhado ao tratamento biológico que consiste em dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente, UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), onde é realizada a decomposição da matéria orgânica do esgoto. Nesta etapa do tratamento ocorre geração de gases que são encaminhados a filtros de carvão ativado, e lodo que é encaminhado ao processo de desidratação em centrífugas e armazenado em caçambas para posterior disposição em aterro sanitário.

No tratamento físico-químico, o efluente que foi tratado nos reatores UASB passa por uma calha Parshall onde ocorre a mistura rápida com aplicação do agente coagulante cloreto de polialumínio, PAC (*polyaluminium chloride*), este processo é chamado de coagulação. Nesta etapa, também é aplicado um polímero catiônico que auxilia no processo de coagulação. Após este processo, o efluente é encaminhado ao sistema de floculação, que consiste em uma mistura relativamente lenta para aglomeração dos flocos gerados na etapa de coagulação.

Logo após, o efluente passa por dois flotadores por ar dissolvido para o processo final de clarificação. Neste sistema, o ar é dissolvido no esgoto sob pressão de diversas atmosferas, seguido pela liberação da alta pressão à pressão atmosférica. O ar dissolvido dos flotadores é proveniente de unidades de saturação de ar que levam parte do efluente tratado para as câmaras de saturação, por meio de bombas de recirculação. A saturação é feita por compressores de ar que elevam a pressão do meio, então, o efluente saturado é encaminhado para a zona de contato de cada

flotador e, quando é despressurizado, arrasta parte significativa do material coloidal do efluente para a superfície do flotador, através de bolhas muito pequenas, permitindo a remoção deste material por raspadores superficiais. O lodo removido é encaminhado ao processo de desidratação em centrífugas, armazenado em caçambas para posterior disposição em aterro sanitário.

Por fim, o efluente tratado é encaminhado para a escada hidráulica para aeração e descarte no Rio Monjolinho.

A ETE Monjolinho possui também uma unidade de produção de água de reuso para ser usada internamente na estação. Consiste em um sistema de filtração com filtros de areia e cloração do efluente clarificado.

A Figura 3.2 apresenta um esquema simplificado do tratamento do esgoto na ETE Monjolinho e a Tabela 3.1 apresenta algumas características do efluente tratado após o tratamento biológico e após o tratamento físico-químico no período de 2016 a 2019.

FIGURA 3.2 - Esquema simplificado de tratamento da ETE Monjolinho.

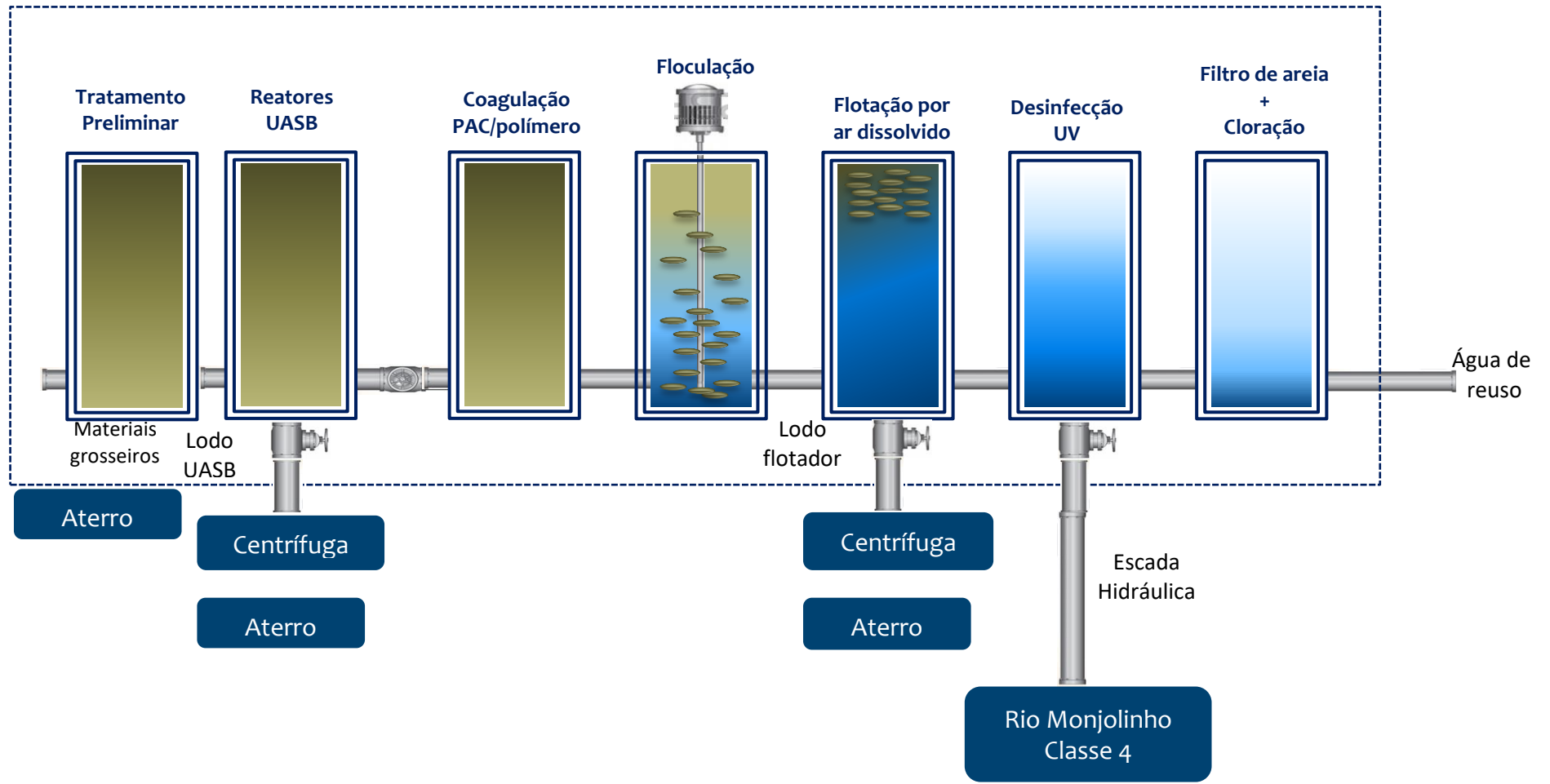


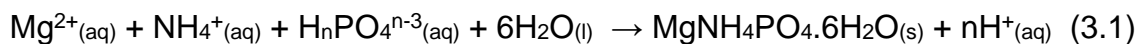
TABELA 3.1 - Características dos efluentes da ETE Monjolinho: após o tratamento biológico (reatores UASB) e, após o tratamento físico-químico (saída) no período de 2016 a 2019.

Parâmetro	Unidade	Reatores UASB Média ± desvio padrão	Saída Média ± desvio padrão
Alcalinidade	mg L ⁻¹	266 ± 43	214 ± 31
Cor aparente	mg L ⁻¹ Pt-Co	1317 ± 852	360 ± 160
DBO _{5,20}	mg L ⁻¹ O ₂	81 ± 28	38 ± 12
DQO	mg L ⁻¹ O ₂	310 ± 116	130 ± 44
Fósforo total	mg L ⁻¹ P	5,4 ± 2,3	1,6 ± 0,6
pH	pH	7,2 ± 0,1	7,1 ± 0,1
Sólidos totais	mg L ⁻¹	567 ± 105	430 ± 49
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	313 ± 52	305 ± 27
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	254 ± 70	135 ± 35
Sólidos suspensos totais	mg L ⁻¹	142 ± 92	54 ± 28
Sólidos suspensos fixos	mg L ⁻¹	38 ± 37	15 ± 10
Sólidos suspensos voláteis	mg L ⁻¹	104 ± 62	39 ± 21
Turbidez	NTU	167 ± 71	52 ± 30

Fonte: SAAE São Carlos.

3.4- Precipitação de estruvita em efluentes

Estruvita é um sal de fosfato, magnésio e amônio, nas mesmas proporções molares, normalmente combinados com seis moléculas de água (Equação 3.1). Possui baixa solubilidade em água, 0,018 g 100 mL⁻¹ a 25 °C com constante de solubilidade igual a 10^{-13,26} (LE CORRE et al., 2009).



onde n = 0, 1, 2, sendo n dependente do pH do meio reacional (JIA et al., 2017).

Em estações de tratamento de esgoto, pode ocorrer a precipitação de estruvita em calhas de transporte do sobrenadante do digestor anaeróbio e em cotovelos e bombas de sucção nas linhas de recirculação do líquido resultante do desaguamento de lodo, causando entupimentos. A formação da estruvita pode ser favorecida nesses locais devido ao aumento de pH causado pela perda de dióxido de carbono promovida pela agitação do líquido (AIDAR, 2012).

A estruvita era vista como um problema em estações tratamento de esgoto, porém com o avanço das pesquisas, passou a ser citada como uma alternativa

viável e segura para remoção e recuperação de nutrientes em águas residuárias (VAN DER KOOIJ et al., 2020).

Segundo UENO e FUJII (2001), em 1998, no Japão iniciou-se a produção de estruvita a partir do esgoto sanitário. Este material é recuperado do sobrenadante da digestão anaeróbia de lodos em um reator de leito fluidizado e vendido para empresas de produção de fertilizantes para aplicação em cultivos de arroz, legumes e flores.

Um estudo reunindo pesquisadores da Dinamarca e do Reino Unido avaliou vários precipitados de estruvita produzidos a partir de diferentes águas residuárias. A pesquisa analisou, dentre outras características, o desempenho dos materiais como fertilizantes e não foram observadas diferenças agrônômicas consideráveis entre as estruvitas estudadas e fertilizantes químicos, o que fornece mais evidências para o uso de estruvita como alternativa sustentável ao fósforo extraído de rochas fosfáticas (HALL et al., 2020).

A precipitação da estruvita em efluentes é um processo complexo e depende de vários parâmetros físico-químicos. Uma breve explicação dos parâmetros mais estudados está exposta nas Seções 3.4.1 e 3.4.2.

3.4.1 - Razão molar PO_4^{3-} : Mg^{2+} : NH_4^+

A estequiometria PO_4^{3-} : Mg^{2+} : NH_4^+ da molécula de estruvita depende da concentração destes íons no meio reacional. A razão molar mínima requerida dos três constituintes para início do processo de cristalização de estruvita é 1:1:1. Porém, na literatura existem relatos de várias razões molares favoráveis para o processo (HAKIMI et al., 2020; IACONI et al., 2010; JAFFER et al., 2002; LIRA, 2012; SOUZA, 2017).

KOFINA e KOUTSOUKOS (2005) obtiveram cristais de estruvita a partir de água residuária sintética utilizando a proporção de 1:1:1 dos íons constituintes em pH 8,50 a 25 °C. Já SOUZA (2017) obteve até 94,2% de eficiência de remoção de fosfato em amostras sintéticas, utilizando a razão 1:3:5 para PO_4^{3-} : Mg^{2+} : NH_4^+ , em pH 9. LIRA (2012) estudando a cristalização de estruvita em meio sintético, concluiu que razões molares com magnésio em excesso são mais eficientes para cristalização da estruvita.

BRITTON (2002) estudou a precipitação da estruvita no sobrenadante do digestor anaeróbio e observou uma remoção de 80% do fosfato em forma de estruvita de alta pureza em pH controlado, mantendo a razão molar PO_4^{3-} : Mg^{2+} de 1:1,3.

IACONI et al. (2010) investigaram o efeito da razão molar PO_4^{3-} : Mg^{2+} : NH_4^+ na remoção de amônia como estruvita em amostras de lixiviado de aterro sanitário. Concluíram que aplicando a razão 1:2:1 era possível remover 95% de amônia em forma de estruvita com baixas concentrações de metais, possibilitando sua aplicação como fertilizante.

A formação de estruvita foi estudada em águas residuárias de abatedouro de carne vermelha, e foi observado que a precipitação é favorecida em razão molar PO_4^{3-} : Mg^{2+} de 1:2, obtendo 82% de remoção de fosfato (HAKIMI et al., 2020).

Como citado anteriormente, em países em desenvolvimento como o Brasil, a concentração de fósforo no esgoto doméstico é de aproximadamente 7 mg L^{-1} e geralmente o magnésio é o fator limitante para a formação da estruvita em efluentes, sendo necessária a adição de compostos de magnésio. Os compostos mais comumente utilizados são cloreto de magnésio (MgCl_2), sulfato de magnésio (MgSO_4) e óxido de magnésio (MgO). (KATAKI et al., 2016; RAHMAN et al., 2014).

A concentração dos íons amônio em esgoto é difícil de quantificar precisamente, pois são formados dentro dos fluxos de águas residuárias como resultado da decomposição de compostos nitrogenados, no entanto, estão disponíveis em quantidades excedentes em relação aos íons magnésio e fosfato (DURRANT et al., 1999). Segundo VON SPERLING (2007), a concentração de nitrogênio total em efluentes domésticos de países em desenvolvimento é de 35 a 60 mg L^{-1} , sendo a maior parte como nitrogênio amoniacal, cerca de 20 a 35 mg L^{-1} .

3.4.2 - pH

O pH é um dos principais fatores que influenciam o processo de remoção de fósforo em efluente por meio da cristalização da estruvita, já que está diretamente relacionado com sua solubilidade e a supersaturação dos nutrientes (LE CORRE et al., 2009). Vários pesquisadores vêm estudando o efeito do pH no processo de cristalização da estruvita. HAO et al. (2008) observaram que a estruvita pode ser

cristalizada em uma ampla faixa de pH (7,0 a 11,5), com um pH adequado variando entre 7,5 e 9,0. SANTOS (2011) alcançou uma remoção de 90% de fósforo e nitrogênio como estruvita em efluentes agroindustriais em pH 9,5.

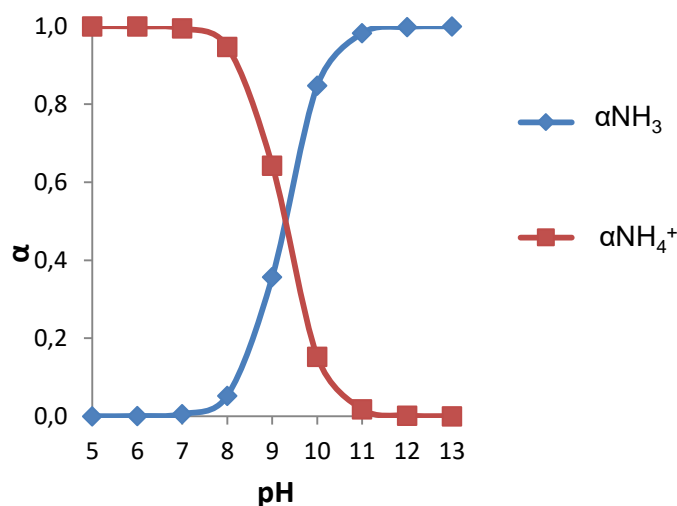
Segundo VON SPERLING (2014), o pH típico do esgoto sanitário é em torno de 7, portanto faz-se necessário o uso de agentes alcalinizantes no processo de precipitação da estruvita.

O pH influencia o equilíbrio de formação de amônia gasosa a partir dos íons amônio, conforme Equação 3.2.



A Figura 3.3 apresenta a distribuição das espécies amônia, NH_3 e íon amônio, NH_4^+ em solução em função do pH. Nota-se que a partir de pH 9, a concentração da espécie NH_3 começa a aumentar e a concentração da espécie NH_4^+ começa a diminuir. O valor da constante de basicidade, K_b , da amônia considerado foi de $1,8 \cdot 10^{-5}$ (FATIBELLO FILHO, 2016).

FIGURA 3.3 - Diagrama de distribuição da amônia, NH_3 e do íon amônio, NH_4^+ em função do pH da solução.



O pH tem papel fundamental na determinação das concentrações de ortofosfatos, H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} em solução. A partir das equações 3.3 a 3.5 e considerando os valores de pK_{a1} , pK_{a2} e pK_{a3} iguais a 2,23; 7,21 e 12,3,

respectivamente (FATIBELLO FILHO, 2016), é possível construir um gráfico de distribuição das espécies citadas acima, ilustrado na Figura 3.4.

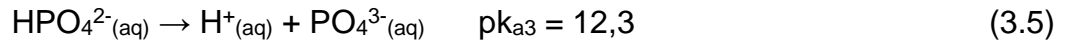
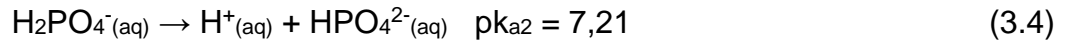
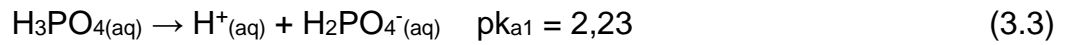
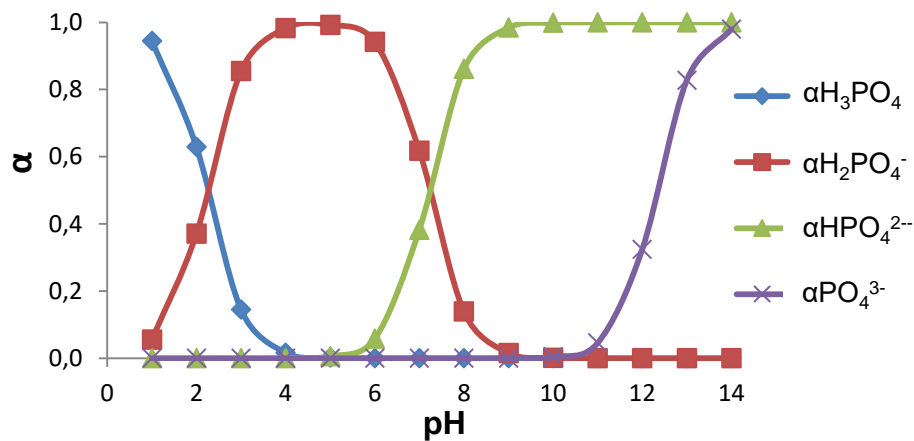
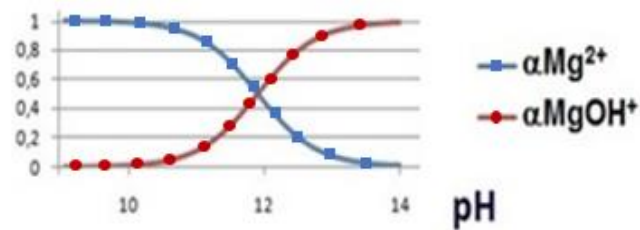


FIGURA 3.4 - Gráfico de distribuição das espécies H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} em função do pH da solução.



De acordo com a Figura 3.4, em pH 7 (esgoto sanitário), as espécies predominantes do fósforo são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , e a concentração de íons fosfato, PO_4^{3-} começa a aumentar em pH 11.

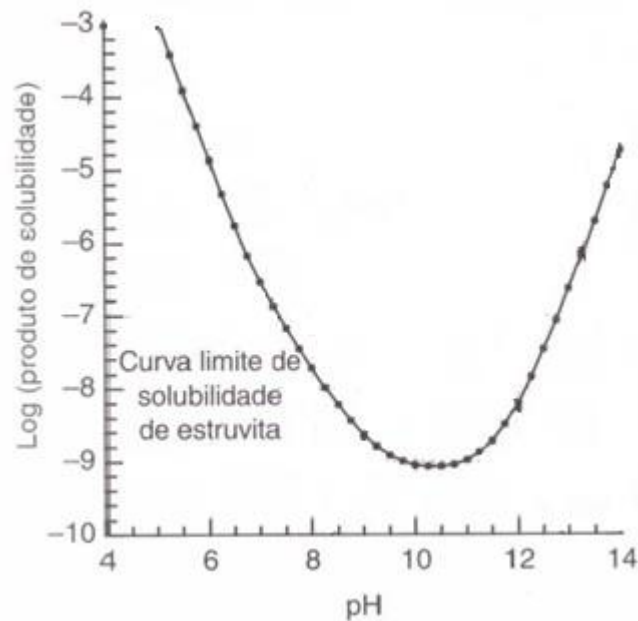
Por fim, as concentrações das espécies disponíveis do magnésio, Mg^{2+} e $\text{Mg}(\text{OH})^+$ variam em função do pH de acordo com a Figura 3.5. Nota-se que os íons Mg^{2+} estão disponíveis em $\text{pH} \leq 10$.

FIGURA 3.5 - Frações dos íons Mg^{2+} e $MgOH^+$ em função do pH do meio.

Fonte: AIDAR (2012) (adaptado).

A Figura 3.6 mostra a curva de solubilidade da estruvita em função do pH. Desta Figura, observa-se que com o aumento do pH diminui a solubilidade da estruvita até um pH ótimo, entre 10 e 11, a partir do qual ela aumenta.

FIGURA 3.6 - Curva limite de solubilidade da estruvita em função do pH.



Fonte: METCALF e EDDY (2016) (adaptado).

3.5- Precipitação de ortofosfatos de cálcio

O fósforo também pode ser removido de efluentes por meio da formação de ortofosfatos pouco solúveis com o íon cálcio. Os possíveis produtos formados são apresentados na Tabela 3.2. A hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, é a forma mais

termodinamicamente estável e comum em águas residuárias, e sua formação é representada pela Equação 3.6 (METCALF e EDDY, 2016)

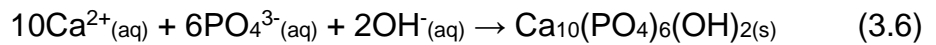
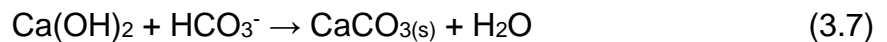


TABELA 3.2 - Precipitados formados durante a precipitação do fosfato com o cálcio.

Precipitante do fosfato	Precipitados que podem ser formados
Cálcio (II)	Fosfato de cálcio: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	Hidroxiapatita: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Hidrogenofosfato de cálcio: CaHPO_4
	Carbonato de cálcio: CaCO_3

Fonte: SEDLAK (1991) (adaptado).

Esse processo envolve a adição de produtos químicos como o hidróxido de cálcio ou cal hidratada que também reage com a alcalinidade (devido a bicarbonatos) do esgoto, conforme Equação 3.7 (SEDLAK, 1991).



Este fato justifica as quantidades elevadas de cal requeridas para a precipitação de fosfato de cálcio e a elevada quantidade de lodo gerada no processo. A quantidade de cal hidratada requerida para precipitação de fósforo no esgoto é proporcional a alcalinidade total, expressa em $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$, do efluente, que é tipicamente, cerca de 1,4 a 1,5 vezes a alcalinidade total (METCALF e EDDY, 2016; SEDLAK, 1991).

3.6- Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a habilidade de certos sólidos (adsorvente) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos (adsorvato ou soluto), possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014).

As moléculas do adsorvato podem se ligar quimicamente ou fisicamente a uma superfície sólida. Na adsorção física (também chamada fisissorção)

usualmente ocorre interações de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente (sólido). Este processo geralmente é reversível e inespecífico. A entalpia de adsorção física é na faixa de 20 kJ mol⁻¹, sendo que, essa pequena variação de entalpia é insuficiente para romper ligações químicas, e por isso uma molécula fisicamente adsorvida mantém suas características. Na adsorção química (também chamada de quimissorção), as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, geralmente covalentes. A entalpia de adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, e os valores representativos estão na faixa de 200 kJ mol⁻¹. A adsorção química é específica e ocorre em monocamadas na superfície do adsorvente, enquanto que a adsorção física pode ocorrer em multicamadas (ATKINS, 2008).

A intensidade do processo de adsorção depende de vários fatores como temperatura, pH do meio, características e concentrações do adsorvente e do adsorvato (CASTELLAN, 1972; NASCIMENTO et al., 2014). Por exemplo, a temperatura afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção, um aumento da temperatura ocasiona o aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato. O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. (NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas de adsorção são curvas que mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase fluida e a concentração do adsorvato nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (MONTALVO ANDIA, 2009). Elas indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e fornecem uma estimativa da quantidade máxima de soluto que será adsorvida.

Segundo ATKINS (2008), a isoterma de Langmuir é a isoterma mais simples e está baseada em três hipóteses: (a) a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; (b) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme, ou seja, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica, e (c) a capacidade de uma molécula ser adsorvida num sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A Equação 3.8 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.8)$$

Em que:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio em solução (mg L^{-1}).

A Equação 3.8, geralmente é rearranjada para a forma linearizada, representada pela Equação 3.9, assim, é possível determinar os valores de K_L e $q_{\text{máx}}$ (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} + \frac{1}{K_L q_{\text{máx}} C_e} \quad (3.9)$$

A construção do gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$ resultará em uma linha reta com inclinação (coeficiente angular) $1/(K_L q_{\text{máx}})$ e interceptação (coeficiente linear) $1/q_{\text{máx}}$.

Um parâmetro importante do modelo de Langmuir é o valor de R_L (fator de separação) que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Este valor é obtido através da Equação 3.10 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.10)$$

onde C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}).

Os valores de R_L indicam o tipo de isoterma, valores de $R_L > 1$ indicam que o processo de adsorção é desfavorável, ou seja, o adsorvato tem maior afinidade pela fase líquida do que pela fase sólida, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica que a isoterma é favorável e $R_L = 0$ indica que a isoterma é irreversível (ERDOGAN et al., 2005).

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (CASTELLAN, 1972) e procura levar em consideração a influência das interações substrato-substrato existentes na superfície do sólido (ATKINS, 2008). Uma formulação empírica é expressa como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.11)$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

C_e = concentração do adsorvato em equilíbrio em solução (mg L⁻¹);

K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich;

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A Equação 3.11, pode ser expressa na forma linearizada, representada pela Equação 3.12 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.12)$$

Assim, o gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$.

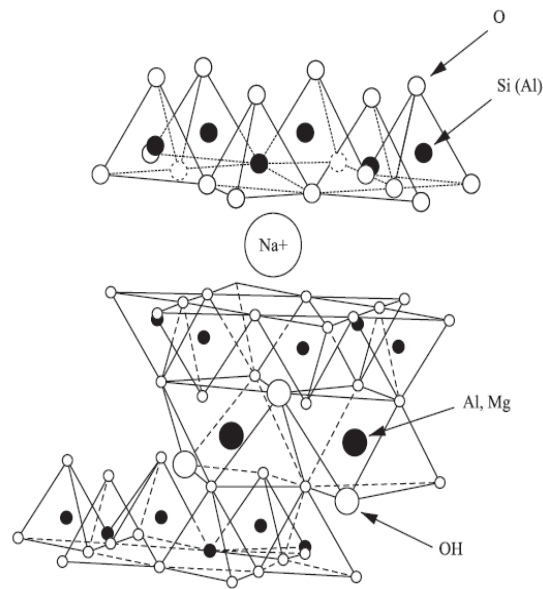
Segundo NASCIMENTO et al. (2014), uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor o valor de $1/n$), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. É importante ressaltar que a isoterma de Freundlich falha quando a concentração (ou pressão) do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 1972).

3.7 - Adsorvente bentonita

A bentonita é um argilo mineral com amplo uso industrial devido a algumas características individuais como: aumento significativo de volume em presença de água, resistência a altas temperaturas e elevada capacidade de troca catiônica. Além disso, é um mineral abundante, de baixo custo e não apresenta risco ao ambiente. Este mineral foi descoberto em 1888 nos Estados Unidos, em Fort Benton, daí o nome bentonita. Origina-se frequentemente da decomposição de cinzas vulcânicas e é constituída por montmorilonita, um argilo mineral do grupo das esmectitas (ABREU, 1973).

A Figura 3.7 apresenta um esquema da estrutura cristalina da montmorilonita. É constituída por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às folhas. (ISKANDER et al., 2011; ROSSETO et al., 2009).

FIGURA 3.7 - Estrutura química da montmorilonita.



Fonte: COSTA FILHO et al. (2005).

Os íons de posição octaédrica podem ser substituídos por outros de menor carga e tamanho similar, como Al^{3+} por Mg^{2+} . Este processo pode causar um desequilíbrio elétrico nas superfícies das lamelas, assim as camadas de alumina adjacentes tendem a se repelir formando uma abertura, denominada meio interplanar, que permite a entrada de moléculas de água (ROSÁRIO, 2010).

Para compensar as cargas negativas das extremidades de suas camadas, a bentonita passa por um processo de substituições isomórficas, denominado troca catiônica. Os cátions envolvidos neste processo são chamados de cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ , estão localizados no meio interplanar e podem ser trocados por outros íons. Se o cátion predominante é o Ca^{2+} , a argila é denominada de bentonita cálcica e se o cátion predominante é o Na^+ , é denominada bentonita sódica (AMORIM et al., 2006). No Brasil há apenas reservas conhecidas de bentonita cálcica (BRASIL, 2019b).

Em termos de reserva mundial, a bentonita é um mineral muito abundante nos principais países produtores, porém, as estimativas não são publicadas. Os Estados Unidos e a China são os principais produtores, com produções em 2016 de 3,8 Mt e 3,65 Mt, respectivamente. Neste período, o Brasil produziu 354.016 t de bentonita e as reservas declaradas foram estimadas em 32,1 Mt, com as seguintes participações estaduais: Paraíba (69,2%), Bahia (17,1%) e São Paulo (13,8%). A produção mundial de bentonita em 2016 foi estimada em 16 Mt. (BRASIL, 2019b).

A importância industrial da bentonita e sua versatilidade levam o Brasil a crescentes pesquisas neste material como, dentre outras aplicações, adsorventes alternativos. (COSTA FILHO et al., 2005; KUROKI et al., 2014).

3.8- Adsorção de fósforo

Em busca de melhorias e otimizações na utilização da bentonita como material adsorvente, algumas pesquisas sugerem modificações em sua estrutura, como: bentonita modificada com lantânio, ferro, hematita, hidróxi-ferro ou hidróxi-ferro-alumínio (HAGHSERESHT et al., 2009; XAVIER, 2019; YAGHOOBI-RAHNI et al., 2017).

A argila natural modificada com lantânio, Phoslock®, atua na adsorção e imobilização do íon fosfato em corpos hídricos e foi desenvolvida pela CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*), órgão nacional para pesquisa científica na Austrália.

Segundo o site da empresa vendedora do Phoslock® no Brasil, o produto já foi utilizado em muitos rios, lagos e reservatórios ao redor do mundo a fim de reduzir, principalmente, a concentração de fósforo na coluna d'água e controlar florações de cianobactérias tóxicas. A maioria das aplicações do produto foi feita na Austrália e Europa (XAVIER, 2019). No Brasil, o Phoslock® já foi aplicado para a recuperação de uma lagoa em Minas Gerais, um reservatório na Bahia e um lago no Rio Grande do Sul a fim de atender aos padrões de qualidade da Resolução nº 357/2005 do CONAMA (PHOSLOCK, 2014).

Após a aplicação da suspensão de Phoslock® no corpo hídrico, o produto adsorve o fosfato dissolvido na coluna d'água formando um composto

insolúvel entre o fosfato e o lantânio. O precipitado sedimenta e forma uma fina camada de 1 a 3 mm na interface água-sedimento e esta barreira adsorve o fósforo presente no sedimento (XAVIER, 2019).

HAGHSERESHT et al. (2009) estudaram a adsorção de fosfato neste material em ambientes aquáticos e observaram que o Phoslock® apresentou boa eficiência mesmo quando aplicado em ecossistemas aquáticos poluídos. A capacidade máxima de adsorção do Phoslock® variou entre 9,5 a 10,5 mg PO₄³⁻ g⁻¹ numa faixa de temperatura de 10 a 35 °C, além disso, a capacidade de adsorção teve pouca alteração em valores de pH entre 5 e 7, mas diminuiu em valores de pH mais altos. Este resultado sugere uma maior afinidade entre os íons H₂PO₄⁻ e La(OH)₂⁺.

KUROKI et al. (2014) também desenvolveram uma argila modificada com lantânio, NT-25La, através do processo de troca iônica e este material foi aplicado em soluções aquosas de fosfato. Observaram que os parâmetros cinéticos de adsorção de fosfato indicaram que a taxa de adsorção em NT-25La é cerca de 4 vezes mais rápida do que a adsorção em Phoslock®, o que provavelmente está relacionada à maior área superficial do NT-25La. Além disso, a capacidade máxima de adsorção observada para o fosfato foi de 14,0 mg g⁻¹ de NT-25La.

Entretanto, alguns estudos relatam uma potencial toxicidade do lantânio no ambiente aquático (VAN OOSTERHOUT et al., 2020; WAAJEN et al., 2017). WAAJEN et al. (2017) analisaram a concentração de lantânio na biota de diferentes níveis tróficos, antes e após a aplicação de Phoslock® em lagos. Observaram um acúmulo de lantânio em macrófitas e larvas de quironomídeos expostos após 5 anos de aplicação do Phoslock®, e ainda, VAN OOSTERHOUT et al. (2020) sugerem que estes organismos podem ser vetores para o lantânio na cadeia alimentar. A absorção de lantânio observada por organismos representa uma preocupação e justifica uma investigação a longo prazo, especialmente em escala real e particularmente para organismos que habitam sedimentos (COPETTI et al., 2016).

Na busca por materiais eficientes e de baixo risco ao ambiente, XAVIER (2019) estudou uma bentonita da região Nordeste do país modificada com Fe (III) por meio do processo de troca iônica, NT-25Fe, e sua capacidade de retenção de fosfato foi avaliada. A bentonita NT-25Fe apresentou uma retenção de fosfato de 74,6% em 90 minutos e a capacidade máxima de adsorção foi de 17,7 mg PO₄³⁻ g⁻¹, resultado maior do que o observado para o Phoslock® que foi de 10,5 mg g⁻¹ (HAGHSERESHT et al., 2009), mostrando-se um material comparável ao adsorvente comercializado

atualmente. A autora observou também a viabilidade da argila NT-25Fe, para a recuperação de ambientes eutrofizados.

3.9- Análise de fósforo

As análises de fósforo realizadas neste trabalho foram determinadas através do método do ácido ascórbico de acordo com as metodologias 4500-P B e 4500-P E do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22^a ed., 2012 (APHA, 2012).

Este método consiste na digestão ácida da amostra com ácido sulfúrico e persulfato de amônio para a hidrólise dos compostos fosfatados, geralmente polifosfatos, organo-fosfatos e moléculas de alto peso molecular formando ortofosfatos, seguida da adição de um reagente misto composto de ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico. O molibdato de amônio e o tartarato de antimônio e potássio reagem em meio ácido com os ortofosfatos presentes na amostra, formando o ácido fosfomolibdico, que é reduzido a um complexo azul intenso pelo ácido ascórbico, conforme exposto nas Equações 3.13 e 3.14.



A leitura das amostras foi realizada após 10 min da adição do reagente misto, em 880 nm. Em todas as análises foram gerados brancos e a cada batelada foram analisados padrões-check com os resultados aplicados em carta-controle. As análises foram determinadas em triplicatas e o limite de quantificação do método foi de 0,02 mg L⁻¹.

4 - METODOLOGIA

Toda a metodologia deste trabalho foi desenvolvida no laboratório da ETE Monjolinho utilizando amostras de efluente da referida estação, e foi dividida em 3 etapas:

ETAPA I – envolveu a avaliação da possibilidade de precipitação de estruvita no efluente da ETE Monjolinho, com estudo dos parâmetros interferentes no processo. Nesta etapa foram utilizados dois tipos do efluente: efluente final da ETE Monjolinho, ou seja, após o tratamento físico-químico e; efluente da saída dos reatores UASB, após o tratamento biológico.

ETAPA II – envolveu o estudo da possibilidade de precipitação de ortofosfatos de cálcio no efluente dos reatores UASB da ETE Monjolinho, com a utilização de uma solução comercial de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , como alcalinizante e fonte de cálcio.

ETAPA III – envolveu o estudo de remoção de fósforo no efluente dos reatores UASB utilizando bentonitas modificadas com Fe (III) como adsorventes.

Nas Seções 4.1, 4.2 e 4.3 serão descritos detalhes de cada etapa.

4.1 - Etapa I - Precipitação de estruvita

Os ensaios de precipitação de estruvita foram conduzidos de acordo com um planejamento fatorial completo, na qual seleciona-se variáveis ou fatores para serem testadas em dois níveis (PEREIRA FILHO, 2015). Esse método é o mais indicado para estudar os efeitos de variáveis de influência, pois, permite a seleção das variáveis que influenciam um processo com um número mínimo de ensaios, sem prejuízo da qualidade das informações e estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos (BUTTON, 2005). Decidiu-se utilizar o planejamento fatorial 2^k , com k fatores e 2 níveis, baixo (-1) e alto (1) (CASTRO, 2014).

Os fatores e os níveis definidos para os ensaios foram selecionados com base nos trabalhos de diversos autores como os mais importantes para o processo (ALI, 2005; LE CORRE et al., 2009; OHLINGER et al., 1998).

Inicialmente, foi avaliada a possibilidade de remoção de fósforo no efluente final da ETE Monjolinho, a fim de, principalmente, minimizar os impactos

ambientais que o fósforo pode causar no corpo d' água receptor, no caso, Rio Monjolinho.

Os fatores estudados foram razão molar Mg:P, pH, gradiente de agitação e tempo de agitação, e os níveis estão definidos na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2^4 para os ensaios de precipitação de estruvita em efluente final.

Fatores	Níveis	
	-1	1
Mg:P	1	10
pH	7	10
Gradiente de velocidade (s^{-1})	21	105
Tempo de agitação (min)	10	45

O planejamento fatorial 2^4 resultou em 16 ensaios realizados em duplicata e as condições utilizadas em cada ensaio estão representadas na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Condições dos ensaios do planejamento fatorial 2^4 para avaliação da precipitação da estruvita em efluente final.

Conjunto de ensaios	Ensaio nº	Mg:P	pH	Gradiente de agitação	Tempo de agitação
A	Contra-prova	0	Sem ajuste	-1	-1
	1	1	-1		
	2		1		
	3	-1	-1		
	4		1		
B	Contra-prova	0	Sem ajuste	-1	1
	5	-1	-1		
	6		1		
	7	1	-1		
	8		1		
C	Contra-prova	0	Sem ajuste	1	-1
	9	-1	-1		
	10		1		
	11	1	-1		
	12		1		
D	Contra-prova	0	Sem ajuste	1	1
	13	-1	-1		
	14		1		
	15	1	-1		
	16		1		

Legenda: (-1) nível baixo; (1) nível alto.

Os ensaios foram conduzidos em equipamento do tipo *jarrest* da marca Milan, modelo JT203 no laboratório da ETE Monjolinho. O equipamento utilizado, ilustrado na Figura 4.1, é um misturador composto por seis pás agitadoras capazes de operar com velocidade variável de 10 a 120 rpm (rotações por minuto) ou 6 a 105 s^{-1} , seis jarros quadrados em acrílico transparente com capacidade de 2L cada e controlador de rotações para ajuste da velocidade de agitação.

FIGURA 4.1 - Equipamento tipo *jartest* utilizado para os ensaios de precipitação de estruvita em efluente.



As amostras de efluente para a realização dos ensaios foram coletadas na calha Parshall de saída da ETE Monjolinho. Uma contra-prova foi realizada para cada conjunto de ensaios somente com efluente, sem ajuste de pH e sem adição de magnésio.

Para o ajuste de pH foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 3M (NaOH p.a. da marca Alphatec), e como fonte do íon magnésio, Mg^{2+} , foi utilizado sulfato de magnésio heptahidratado da marca Reatec.

Após o tempo de agitação, as amostras foram coletadas e filtradas em membrana filtrante de ésteres de celulose de 0,45 μm de porosidade com o auxílio de um conjunto de filtração acoplado a uma bomba de vácuo. Em seguida, o líquido filtrado foi submetido à análise de fósforo total em triplicata.

O planejamento experimental utilizado para os ensaios de precipitação da estruvita no efluente dos reatores UASB foi similar ao planejamento definido para o efluente final, porém, ao fim do tempo de agitação, as amostras permaneceram em repouso por um período, chamado de tempo de indução (LE CORRE et al., 2009). Os níveis dos fatores estão definidos na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2^5 para os ensaios de precipitação de estruvita em efluente dos reatores UASB.

Fatores	Níveis	
	-1	1
Mg:P	1	10
pH	7	10
Gradiente de velocidade (s^{-1})	21	105
Tempo de agitação (min)	10	45
Tempo de indução (h)	1	24

O planejamento fatorial 2^5 resultou em 32 ensaios realizados em duplicata e as condições utilizadas em cada ensaio estão representadas na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 - Condições dos ensaios do planejamento fatorial 2^5 para avaliação da precipitação da estruvita em efluente dos reatores UASB.

(continua)

Conjunto de ensaios	Ensaio nº	Mg:P	pH	Gradiente de agitação	Tempo de agitação	Tempo de indução
A	Contra-prova	0	Sem ajuste	1	1	1
	1	1	1			
	2	1	-1			
	3	-1	1			
	4	-1	-1			
B	Contra-prova	0	Sem ajuste	1	1	-1
	5	1	1			
	6	1	-1			
	7	-1	1			
	8	-1	-1			
C	Contra-prova	0	Sem ajuste	1	-1	1
	9	1	1			
	10	1	-1			
	11	-1	1			
	12	-1	-1			

TABELA 4.4 - Condições dos ensaios do planejamento fatorial 2⁵ para avaliação da precipitação da estruvita em efluente dos reatores UASB.

<i>(conclusão)</i>						
Conjunto de ensaios	Ensaio nº	Mg:P	pH	Gradiente de agitação	Tempo de agitação	Tempo de indução
D	Contra-prova	0	Sem ajuste			
	13		-1			
	14	1	1	1	-1	1
	15		-1			
	16	-1	1			
E	Contra-prova	0	Sem ajuste			
	17		1			
	18	1	-1	-1	1	1
	19		1			
	20	-1	-1			
F	Contra-prova	0	Sem ajuste			
	21		1			
	22	1	-1	-1	1	-1
	23		1			
	24	-1	-1			
G	Contra-prova	0	Sem ajuste			
	25		1			
	26	1	-1	-1	-1	1
	27		1			
	28	-1	-1			
H	Contra-prova	0	Sem ajuste			
	29		1			
	30	1	-1	-1	-1	-1
	31	-1	1			

Legenda: (-1) nível baixo; (1) nível alto.

As amostras de efluente para a realização dos ensaios foram coletadas na calha Parshall da unidade de mistura rápida da ETE Monjolinho (saída dos reatores UASB). Uma contra-prova foi realizada para cada conjunto de ensaios somente com efluente, sem ajuste de pH e sem adição de magnésio.

Os ensaios foram conduzidos em equipamento *jarrest* ilustrado na Figura 4.1. O ajuste do pH e a adição de magnésio foram feitas da mesma maneira dos ensaios anteriores.

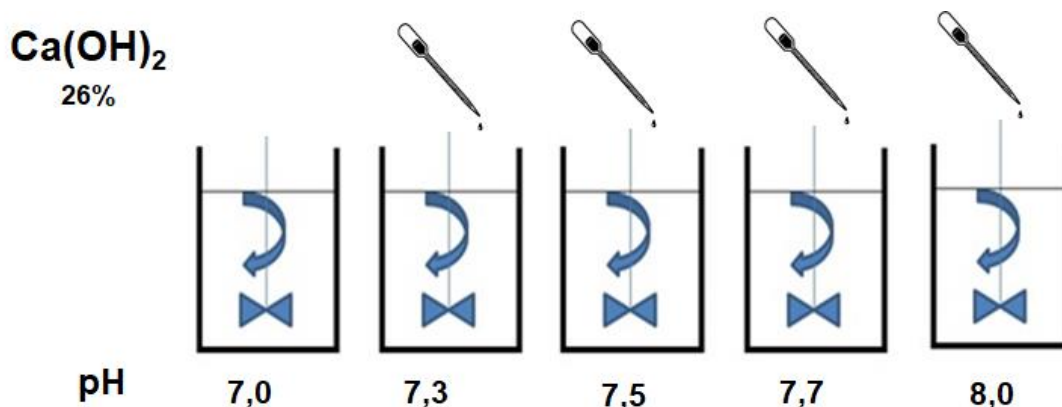
Após o tempo de indução, a fase líquida de cada ensaio foi submetida à filtração em membrana de ésteres de celulose de 0,45 μm de porosidade com o auxílio de um conjunto de filtração acoplado a uma bomba de vácuo e análise de fósforo total em triplicata.

4.2 - Etapa II - Precipitação de ortofosfatos de cálcio

Para a investigação da possibilidade de remoção de fósforo no efluente por meio da precipitação de ortofosfatos de cálcio foram coletadas amostras após o tratamento biológico (reatores UASB) na unidade de mistura rápida da ETE Monjolinho.

Os ensaios foram conduzidos em equipamento *jarrest* ilustrado na Figura 4.1. O pH das amostras foi ajustado na faixa de 7,3 a 8,0 para favorecer o processo de precipitação de ortofosfatos de cálcio, sendo que a contra-prova do estudo foi uma amostra de efluente sem ajuste de pH, apresentando valor de pH de, aproximadamente, 7. As amostras foram mantidas sob uma agitação de 105 s^{-1} durante 45 minutos. Após 24 horas, alíquotas do sobrenadante foram coletadas para análise de fósforo total em triplicata. Para ajuste do pH foi utilizada uma solução comercial de hidróxido de cálcio a 26%. Um esquema do procedimento está ilustrado na Figura 4.2.

FIGURA 4.2 - Esquema do estudo de precipitação de ortofosfatos de cálcio no efluente dos reatores UASB.

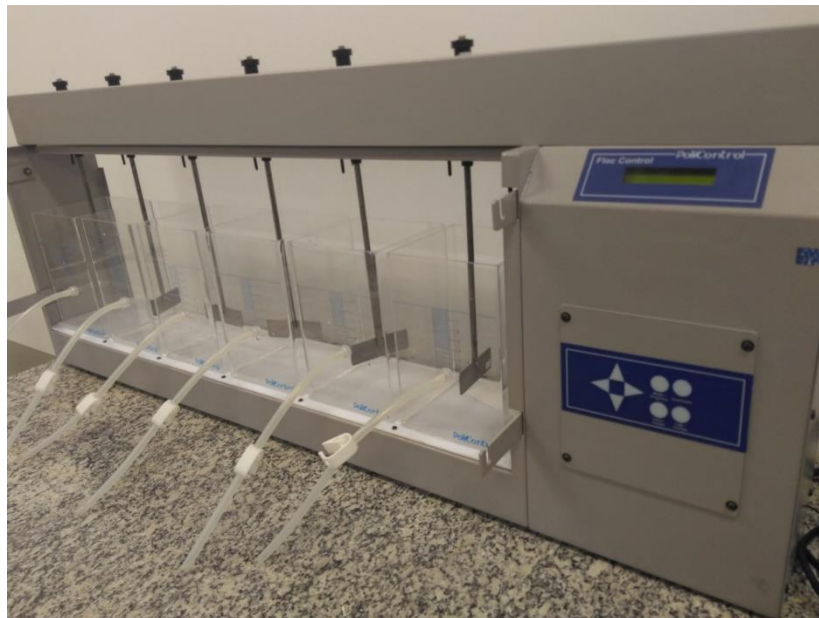


4.3- Etapa III - Adsorção de fósforo por bentonita modificada

Para os estudos de remoção de fósforo utilizando bentonita modificada com Fe (III) foram utilizadas amostras dos reatores UASB da ETE Monjolinho com testes em duplicata.

Foi utilizado um equipamento tipo *jartest* da marca Policontrol, modelo FlocControl III, com ajuste de velocidade de agitação de 10 a 600 rpm ou 14 a 2000 s⁻¹, ilustrado na Figura 4.3.

FIGURA 4.3 - Equipamento tipo *jartest* utilizado nos ensaios de remoção de fósforo com adsorventes.



Os primeiros ensaios de adsorção foram realizados com duas versões da bentonita modificada com Fe (III): fabricada com nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, como agente de modificação, NT-25Fe (XAVIER, 2019); e fabricada com cloreto férrico, FeCl_3 , como agente de modificação, NT-25Fe-Cl.

Os jarros do *jartest* foram preenchidos com 2 L de amostra, adicionado o adsorvente em cada jarro de acordo com as concentrações pré-definidas e medido o pH. As condições dos ensaios foram as seguintes:

- ✓ Concentrações dos adsorventes: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2 e 3 g L⁻¹;
- ✓ Agitação a 900 s⁻¹ por 20 segundos;
- ✓ Agitação a 325 s⁻¹ por 45 minutos;

- ✓ Tempo de sedimentação: 24 horas.

Após o término dos ensaios, foram coletadas amostras do sobrenadante para análise de fósforo total em triplicata. Uma amostra de esgoto dos reatores UASB foi utilizada como branco para cálculo da porcentagem de remoção de fósforo conforme Equação 4.1.

$$\text{Remoção (\%)} = 100 - \left(\frac{C_a \cdot 100}{C_b} \right) \quad (4.1)$$

sendo C_a = concentração de fósforo total na amostra tratada (mg L^{-1});

C_b = concentração de fósforo total no efluente do UASB (mg L^{-1}).

Também foram realizados cálculos da capacidade de adsorção de fósforo, Q , conforme Equação 4.2.

$$Q (\text{mg g}^{-1}) = \left(\frac{C_b - C_a}{C} \right) \quad (4.2)$$

sendo C = concentração do material adsorvente (g L^{-1}).

Para estudar a interferência dos materiais em suspensão presentes no efluente dos reatores UASB, foram realizados ensaios de adsorção de fósforo em: (a) efluente bruto do UASB e (b) efluente do UASB submetido ao processo de sedimentação por uma hora, sendo o líquido sobrenadante tratado como amostra. O branco dos ensaios foi o efluente submetido as mesmas condições das amostras tratadas com o adsorvente.

As condições dos ensaios foram as seguintes:

- ✓ Concentrações do adsorvente: 0,2; 0,5; 1 e 2 g L^{-1} ;
- ✓ Agitação a 600 s^{-1} por 20 segundos;
- ✓ Agitação a 60 s^{-1} por 30 minutos;
- ✓ Tempo de sedimentação: 1 hora.

Após a sedimentação, foram coletadas amostras do sobrenadante para análise de fósforo total em triplicata. A Equação 4.1 foi utilizada para os cálculos de remoção de fósforo e o material adsorvente utilizado foi a NT-25Fe-Cl.

Uma terceira versão da bentonita modificada com Fe (III), a TechPhos® também foi utilizada nos ensaios de adsorção de fósforo. Para o estudo da eficiência deste material, foram utilizadas separadamente dois tipos de amostras de esgoto: efluente dos reatores UASB da ETE Monjolinho e efluente MBR (tratado em biorreator com membranas de ultrafiltração). As condições dos ensaios foram as seguintes:

- ✓ Concentrações do adsorvente: 0,2; 0,5; 1; e 2 g L⁻¹;
- ✓ Agitação a 600 s⁻¹ por 20 segundos;
- ✓ Agitação a 60 s⁻¹ por 45 minutos;
- ✓ Tempo de sedimentação: 1 hora.

Foram realizadas análises de fósforo total em triplicata no sobrenadante. Uma amostra dos respectivos efluentes submetida as mesmas condições das amostras tratadas com adsorvente foi considerada como o branco e a Equação 4.1 foi utilizada para o cálculo da remoção de fósforo.

Maiores informações sobre as características das bentonitas modificadas com Fe (III) utilizadas neste trabalho não estão disponíveis por serem produtos de patente.

4.3.1 - Cinética de adsorção

A fim de melhor compreender o processo de adsorção de fósforo em efluente por bentonita modificada com Fe (III), um estudo da cinética de adsorção foi realizado utilizando a NT-25Fe-Cl. Os testes foram realizados em equipamento *jartest* utilizando 2 L do efluente dos reatores UASB e 0,4 g do adsorvente. As amostras foram mantidas em agitação a 120 s⁻¹, a temperatura ambiente durante 120 minutos. Neste período, alíquotas de 15 mL de amostra foram retiradas de 15 em 15 min (8 alíquotas) e filtradas em sistema de filtração a vácuo em membrana de 0,45 µm de porosidade para análise de fósforo total em triplicata.

4.3.2 - Isoterma de adsorção

Os dados obtidos nos ensaios com o efluente bruto do UASB, conforme descritos no item 4.3 (a), foram utilizados para os estudos de isoterma de adsorção,

utilizando as Equações 3.9 e 3.12 para cálculo dos parâmetros de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

4.3.3 - Ensaio com adsorvente, PAC e polímero

O cloreto de polialumínio, PAC, é um sal metálico coagulante de alta massa molar, formado por unidades de hidroxocloreto de alumínio agregadas, obtido pela reação entre ácido clorídrico e hidrato de alumínio ou outras formas de alumínio. Possui fórmula química geral de $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$, onde n representa o número de átomos de alumínio e m representa o número de hidroxilas (ABNT NBR 16488). O PAC utilizado neste estudo apresenta as seguintes características:

- ✓ Densidade a 25°C = 1,32 g cm⁻³;
- ✓ Al₂O₃ = 12,5 % (m/m);
- ✓ pH (sol. 20%) a 25 °C = 2,49;
- ✓ Basicidade = 12%;
- ✓ Turbidez = 0,02 NTU;
- ✓ Fe₂O₃ = 80 mg L⁻¹.

Os polímeros são cadeias de monômero ligados em uma estrutura linear ou ramificada, com grupos funcionais distribuídos ao longo da cadeia polimérica, os quais definem a carga do polímero (METCALF e EDDY, 2016). O polímero de carácter catiônico é utilizado como auxiliar de coagulação.

Esse material de cadeia longa flocula os sólidos em suspensão presentes no efluente melhorando as características de separação sólido-líquido. A poli-acrilamida catiônica é o material base do polímero utilizado no presente estudo e possui as seguintes características:

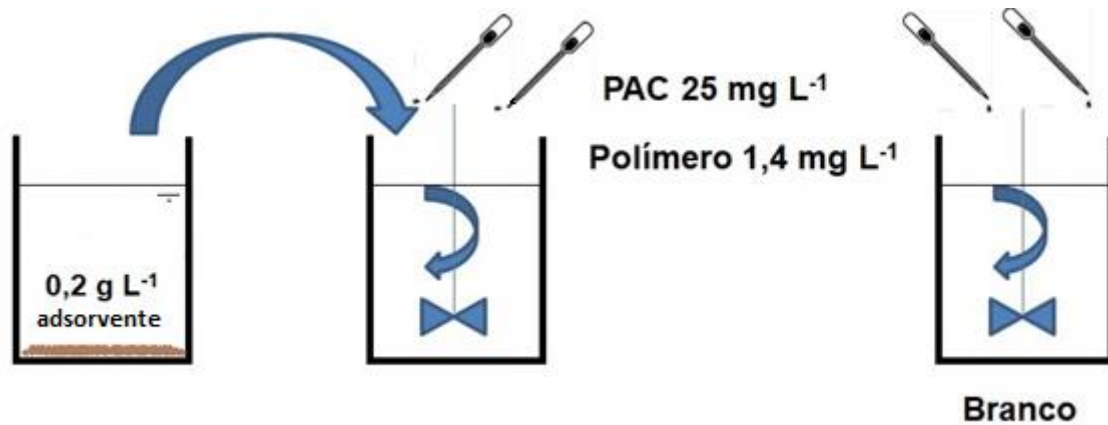
- ✓ Alta massa molar e alta densidade de carga;
- ✓ Caráter catiônico;
- ✓ Viscosidade (sol. 0,1%/cP) = 54;
- ✓ Densidade = 0,75 g cm⁻³;
- ✓ Acrilamida residual = 873 mg L⁻¹;
- ✓ pH (sol. 0,1%) = 6,48.

O sobrenadante da amostra que foi tratada conforme descrito no item 4.3 (a), com 0,2 g L⁻¹ de adsorvente em efluente do UASB, foi submetido ao processo de coagulação e flocculação, utilizando o PAC como agente coagulante e uma solução

de polímero catiônico como agente auxiliar da coagulação, um esquema do experimento está representado pela Figura 4.4. Uma contra-prova foi feita com o efluente dos reatores UASB sem tratamento com adsorvente e com a adição de PAC e polímero. As condições do ensaio foram as seguintes:

- ✓ Concentração de PAC: 25 mg L⁻¹;
- ✓ Concentração do polímero: 1,4 mg L⁻¹;
- ✓ Agitação a 600 s⁻¹ por 20 segundos;
- ✓ Agitação a 60 s⁻¹ por 30 minutos;
- ✓ Tempo de sedimentação: 10 minutos.







FIGURA 4.4 - Esquema experimental para os ensaios com efluente tratado com adsorvente e posteriormente com PAC e polímero.



Após o tempo de sedimentação, foram coletadas amostras para análise de fósforo total, cor aparente e turbidez. As condições de agitação, tempo de sedimentação, bem como as concentrações de PAC e polímero aplicadas nestes ensaios são as mesmas condições utilizadas atualmente na unidade de mistura rápida da ETE Monjolinho, onde ocorre o processo de coagulação.

Foram utilizados também, de forma simultânea, o adsorvente, PAC e polímero catiônico no efluente os reatores UASB para testes de remoção de fósforo, cor aparente e turbidez. As combinações dos produtos adicionados nas amostras de efluente estão apresentadas na Figura 4.5.

FIGURA 4.5 - Esquema dos ensaios em *jartest* com dosagens de adsorvente, PAC e polímero, simultaneamente.

						
Adsorvente (g L ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2
PAC (mg L ⁻¹)	25	12,5	25	25	12,5	25
Polímero (mg L ⁻¹)	1,4	1,4	0	1,4	1,4	0

As condições dos ensaios foram as seguintes:

- ✓ Agitação a 600 s⁻¹ por 20 segundos;
- ✓ Agitação a 60 s⁻¹ por 30 minutos;
- ✓ Tempo de sedimentação: 10 minutos.

Após o tempo de sedimentação, foram coletadas amostras do sobrenadante para análise de fósforo total, cor aparente e turbidez e a Equação 4.1 foi utilizada para o cálculo da remoção de fósforo.

Neste processo foram utilizadas separadamente duas versões da bentonita modificada com Fe (III): NT-25Fe-Cl e TechPhos®.

4.3.4 - Adsorção de fósforo em NT-25Fe e Phoslock®

Um estudo comparativo de remoção de fósforo foi realizado utilizando o adsorvente NT-25Fe e o adsorvente comercial Phoslock®. Os testes foram conduzidos em duplicata no equipamento *jartest* (Figura 4.3) utilizando o efluente da saída dos reatores UASB e cinco concentrações dos adsorventes.

As condições dos ensaios foram as seguintes:

- ✓ Concentrações dos adsorventes: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 g L⁻¹;
- ✓ Agitação a 900 s⁻¹ por 20 segundos;
- ✓ Agitação a 325 s⁻¹ por 45 minutos;
- ✓ Tempo de sedimentação: 24 horas.

Após o tempo de sedimentação, foram coletadas amostras do sobrenadante para análise de fósforo total em triplicata. O efluente dos reatores UASB foi utilizado como branco para cálculo da porcentagem de remoção de fósforo conforme Equação 4.1.

O produto comercial, Phoslock®, foi fornecido ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da UFSCar pela empresa Stymmulab S.A, representante da empresa Phoslock® Water Solutions Ltd, de origem australiana.

4.4 - Determinações analíticas

As análises químicas foram realizadas no laboratório da ETE Monjolinho e suas metodologias, apresentadas na Tabela 4.5, são normalizadas de acordo com APHA (2012).

TABELA 4.5 - Metodologias das análises e os respectivos equipamentos utilizados.

Parâmetro	Método	Descrição	Principais equipamentos
Cor aparente	2120 C	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro DR 3900 marca HACH
Fósforo total	4500-P B e 4500-P E	Ácido ascórbico	
pH	4500-H ⁺ B	Eletrométrico	pHmetro PA 200 marca Marconi e eletrodo 9107BN marca Orion
Turbidez	2130 B	Nefelométrico	Turbidímetro TL2300 marca HACH

Foi realizado um controle de qualidade das análises de fósforo total através da ferramenta carta-controle, e uso de uma solução padrão de fosfato da marca Inorganic Ventures, com certificado de conformidade com a ABNT NBR ISO 17034.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Etapa I - Precipitação de estruvita

Os ensaios correspondentes a etapa I consistiu na avaliação da possibilidade de remoção de fósforo por meio da precipitação da estruvita no efluente final e no efluente dos reatores UASB da ETE Monjolinho.

Nesta etapa, os seguintes parâmetros foram testados:

- (i) razões molares Mg:P 1:1 e 10:1;
- (ii) pH 7 e 10;
- (iii) gradientes de velocidades 21 e 105 s⁻¹;
- (iv) tempos de agitação 10 e 45 minutos e
- (v) tempos de indução 1 e 24 horas, sendo este parâmetro utilizado apenas nos ensaios com o efluente dos reatores UASB.

A Tabela 5.1 apresenta as condições dos ensaios realizados com o efluente final e as concentrações de fósforo obtidas no líquido sobrenadante submetido a filtração em membrana de 0,45 µm de porosidade.

TABELA 5.1 - Parâmetros estudados na precipitação da estruvita (efluente final) e as concentrações de fósforo obtidas no sobrenadante filtrado a 0,45 µm.

(continua)

Conjunto de ensaios	Ensaio nº	Mg:P	pH	Gradiente de agitação (s ⁻¹)	Tempo de agitação (min)	[P] sobrenadante (filtração 0,45µm) (mg L ⁻¹)
A	Contra-prova	---	---			0,37
	1	10 (+)	7 (-)	21 (-)	10 (-)	0,32
	2		10 (+)			0,53
	3	1 (-)	7 (-)			0,39
	4		10 (+)			0,54
Contra-prova	---	----				
B	5	1 (-)	7 (-)	21 (-)	45 (+)	0,32
	6		10 (+)			0,55
	7	10 (+)	7 (-)			0,30
	8		10 (+)			0,59

TABELA 5.1 - Parâmetros estudados na precipitação da estruvita (efluente final) e as concentrações de fósforo obtidas no sobrenadante filtrado a 0,45 μm .

(conclusão)

Conjunto de ensaios	Ensaio nº	Mg:P	pH	Gradiente de agitação (s^{-1})	Tempo de agitação (min)	[P] sobrenadante (filtração 0,45 μm) (mg L^{-1})
C	Contra-prova	---	---	105 (+)	10 (-)	0,36
	9	1 (-)	7 (-)			0,34
	10	10 (+)	10 (+)			0,41
	11	1 (-)	10 (+)			0,58
	12	10 (+)	10 (+)			0,56
D	Contra-prova	---	---	105 (+)	45 (+)	0,40
	13	1 (-)	7 (-)			0,35
	14	10 (+)	10 (+)			0,43
	15	1 (-)	10 (+)			0,64
	16	10 (+)	10 (+)			0,69

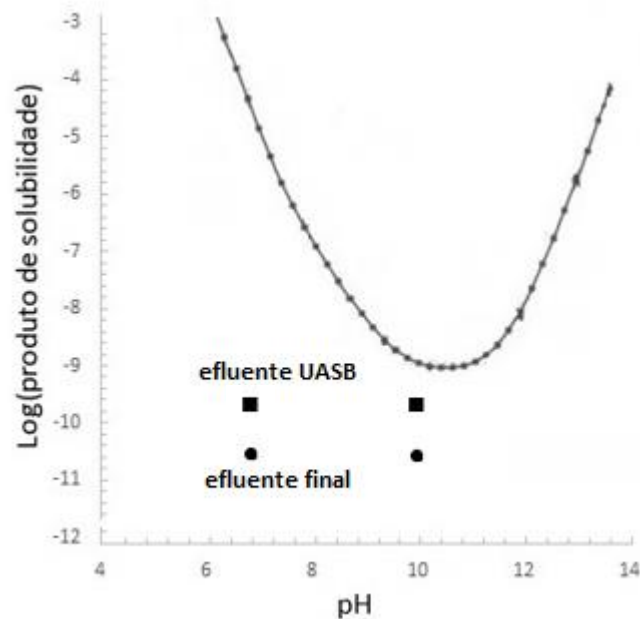
Legenda: (+) limite superior; (-) limite inferior.

Comparando os resultados de fósforo com os resultados da contra-prova em cada conjunto de ensaios, observa-se que neste estudo não houve remoção de fósforo em nenhum conjunto de ensaios, portanto, não houve precipitação de estruvita.

É importante ressaltar que quando o efluente é filtrado, os materiais particulados fosfatados ficam retidos na membrana. As concentrações de fósforo apresentadas nos ensaios de contra-prova (sem nenhum ajuste de pH ou concentração de Mg) não representam as concentrações reais de fósforo no efluente final da ETE Monjolinho, já que passaram por filtração em membrana.

O efluente final da ETE Monjolinho, utilizado neste estudo, apresentou concentração de fósforo de aproximadamente $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, então, fazendo o cálculo do produto das concentrações dos constituintes da estruvita, obtém-se o produto de solubilidade (P_s), que no caso, os valores de $\log P_s$ ficaram entre -11 e -10. Plotando esses valores na curva limite da solubilidade da estruvita em função do pH, observa-se que os pontos ficam fora da área limitada pela curva, como ilustrado na Figura 5.1 (efluente final), indicando que a precipitação da estruvita é desfavorável (METCALF e EDDY, 2016).

FIGURA 5.1 - Curva limite de solubilidade da estruvita em função do pH. Log (P_s) para os ensaios com efluente final (●) e efluente UASB (■), em pH 7 e 10.



Fonte: METCALF e EDDY (2016) (adaptado).

Portanto, as concentrações dos constituintes da estruvita, principalmente o fósforo, não foram suficientes para alcançar o produto de solubilidade da estruvita, dificultando a precipitação.

Nos ensaios realizados em pH 10 (Tabela 5.1) nota-se que há um aumento da concentração de fósforo em comparação com a contra-prova, isso ocorre devido a dissolução dos compostos metálicos fosfatados causada pela hidrólise do cátion. Os íons hidroxila dissolvem compostos de P-Al e/ou P-Fe pela hidrólise do metal, já que no processo de coagulação é utilizado o PAC, que contém quantidades significativas destes metais.

A Tabela 5.2 apresenta as condições dos ensaios realizados com o efluente dos reatores UASB e as concentrações de fósforo no líquido sobrenadante de cada ensaio submetido a filtração em membrana de 0,45 μm de porosidade. Comparando os resultados de fósforo com os resultados da contra-prova em cada conjunto de ensaios, observa-se que neste estudo também não houve remoção de fósforo em nenhum conjunto de ensaios, portanto, não houve precipitação de estruvita.

TABELA 5.2 - Parâmetros estudados na precipitação da estruvita (efluente do UASB) e as concentrações de fósforo obtidas no líquido sobrenadante filtrado a 0,45 μm .

(continua)

Conjunto de ensaios	Ensaio nº	Mg:P	pH	Gradiente de agitação (s^{-1})	Tempo de agitação (min)	Tempo de indução (h)	[P] sobrenadante (filtração 0,45 μm) (mg L^{-1})
A	Contra-prova	---	---	105 (+)	45 (+)	24 (+)	0,64
	1	10 (+)	10 (+)				0,71
	2		7 (-)				0,64
	3	1 (-)	10 (+)				0,62
	4		7 (-)				0,64
B	Contra-prova	---	---	105 (+)	45 (+)	1 (-)	0,64
	5	10 (+)	10 (+)				0,63
	6		7 (-)				0,66
	7	1 (-)	10 (+)				0,67
	8		7 (-)				0,69
C	Contra-prova	---	---	105 (+)	10 (-)	24 (+)	0,66
	9	10 (+)	10 (+)				0,70
	10		7 (-)				0,67
	11	1 (-)	10 (+)				0,63
	12		7 (-)				0,63
D	Contra-prova	---	---	105 (+)	10 (-)	24 (+)	0,66
	13	10 (+)	7 (-)				0,68
	14		10 (+)				0,64
	15	1 (-)	7 (-)				0,70
	16		10 (+)				0,68
E	Contra-prova	---	---	21 (-)	45 (+)	24 (+)	0,70
	17	10 (+)	10 (+)				0,69
	18		7 (-)				0,67
	19	1 (-)	10 (+)				0,69
	20		7 (-)				0,61
F	Contra-prova	---	---	21 (-)	45 (+)	1 (-)	0,64
	21	10 (+)	10 (+)				0,64
	22		7 (-)				0,70
	23	1 (-)	10 (+)				0,61
	24		7 (-)				0,68

TABELA 5.2 - Parâmetros estudados na precipitação da estruvita (efluente do UASB) e as concentrações de fósforo obtidas no líquido sobrenadante filtrado a 0,45 μm .

							<i>(conclusão)</i>
Conjunto de ensaios	Ensaio nº	Mg:P	pH	Gradiente de agitação (s^{-1})	Tempo de agitação (min)	Tempo de indução (h)	[P] sobrenadante (filtração 0,45 μm) (mg L^{-1})
G	Contra-prova	---	---				0,65
	25		10 (+)				0,68
	26	10 (+)	7 (-)	21 (-)	10 (-)	24 (+)	0,65
	27		10 (+)				0,65
	28	1 (-)	7 (-)				0,67
H	Contra-prova	---	---				0,66
	29		10 (+)				0,70
	30	10 (+)	7 (-)	21 (-)	10 (-)	1 (-)	0,67
	31		10 (+)				0,62
	32	1 (-)	7 (-)				0,65

Legenda: (+) limite superior; (-) limite inferior.

É importante ressaltar, novamente, que as concentrações de fósforo apresentadas nos ensaios de contra-prova (sem nenhum ajuste de pH ou concentração de Mg) da Tabela 5.2 não representam as concentrações reais de fósforo no efluente dos reatores UASB, já que passaram por filtração em membrana.

O efluente dos reatores UASB da ETE Monjolinho, utilizado neste estudo, apresentou concentração de fósforo de aproximadamente 5 mg L^{-1} e segundo BRITTON et al. (2005), concentrações de fósforo menores que 13 mg L^{-1} (ou $40 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$) podem ser desfavoráveis à precipitação de estruvita.

Os valores de $\log P_s$, para este estudo, ficaram entre -10 e -9 e de acordo com a Figura 5.1 (efluente UASB), a precipitação da estruvita é desfavorável, já que os pontos ficaram fora da região onde seria esperada a precipitação da estruvita.

A força iônica do meio aumenta a solubilidade da estruvita, pois as interações eletrostáticas dos íons presentes no efluente reduz a atividade ou a concentração efetiva dos íons constituintes da estruvita. A força iônica do meio não foi levada em consideração neste estudo.

Embora relatos na literatura reportam a necessidade de altas concentrações de fósforo para a precipitação da estruvita em efluentes (BRITTON et al., 2005; LIRA, 2012; SÁNCHEZ LEDESMA, 2014), decidiu-se investigar o processo

nos efluentes da ETE Monjolinho, pois na maioria dos relatos, os estudos são realizados em soluções sintéticas de efluentes ou outros tipos de águas residuárias. Os efluentes reais são amostras complexas, podendo apresentar diferentes características dependendo da localização, tecnologias de tratamento, entre outros fatores, portanto os efluentes da ETE Monjolinho poderiam ser matrizes potenciais para precipitação de estruvita.

5.2- Etapa II - Precipitação de ortofosfatos de cálcio

Para a investigação da possibilidade de remoção de fósforo no efluente por meio da precipitação de ortofosfatos de cálcio foi utilizado o efluente dos reatores UASB da ETE Monjolinho.

Os ensaios foram conduzidos em equipamento *jartest* e o pH das amostras foi ajustado na faixa de 7,3 a 8,0 com solução comercial de hidróxido de cálcio a 26%, sendo que o efluente apresenta pH 7, portanto este foi usado como contra-prova. Após 24 horas, alíquotas do sobrenadante foram coletadas para análise de fósforo total em triplicata.

A Tabela 5.3 apresenta as condições dos ensaios e as concentrações de fósforo no líquido sobrenadante. Observa-se que nas condições estudadas não houve remoção de fósforo em comparação com a contra-prova, portanto, não houve precipitação de compostos fosfatados.

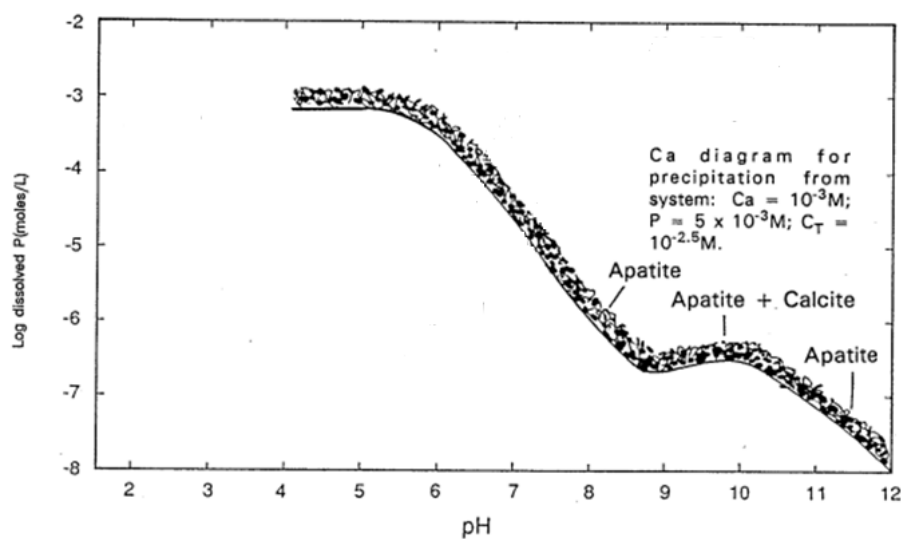
TABELA 5.3 - Condições dos ensaios de precipitação de ortofosfatos de cálcio no efluente dos reatores UASB e as concentrações de fósforo obtidas no líquido sobrenadante.

Ensaio nº	pH	Gradiente de agitação (s ⁻¹)	Tempo de agitação (min)	Tempo de indução (h)	[P] no líq. sobrenadante (mg L ⁻¹)
Contra-prova	7,0				2,15
1	7,3				2,12
2	7,5	105	45	24	2,15
3	7,7				2,21
4	8,0				2,19

A faixa de pH estudada foi entre 7,0 e 8,0, pois para valores maiores de pH, o processo físico-químico (coagulação) da ETE Monjolinho, processo subsequente ao biológico, seria prejudicado, já que o agente coagulante, PAC, utilizado atualmente, possui um pH de atuação ideal na faixa de 6,9 a 7,2, segundo o fornecedor atual do produto.

Segundo SEDLAK (1991), a precipitação de ortofosfatos de cálcio é favorecida em valores de pH > 9, como é observado na curva de solubilidade de ortofosfatos de cálcio em função do pH (Figura 5.2).

FIGURA 5.2 - Curva de solubilidade de ortofosfatos de cálcio em função do pH.



Fonte: SEDLAK (1991) (adaptado).

Como citado anteriormente, na Seção 3.5, são requeridas grandes quantidades de hidróxido de cálcio para precipitação de ortofosfatos de cálcio em efluentes, pois o cálcio reage com a alcalinidade presente no esgoto, conforme Equação 3.7. Particularmente, o efluente dos reatores UASB da ETE Monjolinho apresenta valores de alcalinidade total por volta de 266 mg L⁻¹, sendo necessária uma dosagem aproximada de hidróxido de cálcio de 1,5 vezes a alcalinidade total (METCALF e EDDY, 2016; SEDLAK, 1991).

Neste estudo, as amostras foram submetidas ao processo de sedimentação por 24 horas, portanto, parte dos materiais particulados fosfatados presentes nas amostras sedimentou para o fundo do jarro, e as análises de fósforo foram realizadas no líquido sobrenadante. Portanto a concentração de fósforo

apresentada no ensaio de contra-prova da Tabela 5.3 não representa a concentração de fósforo real do efluente da ETE Monjolinho.

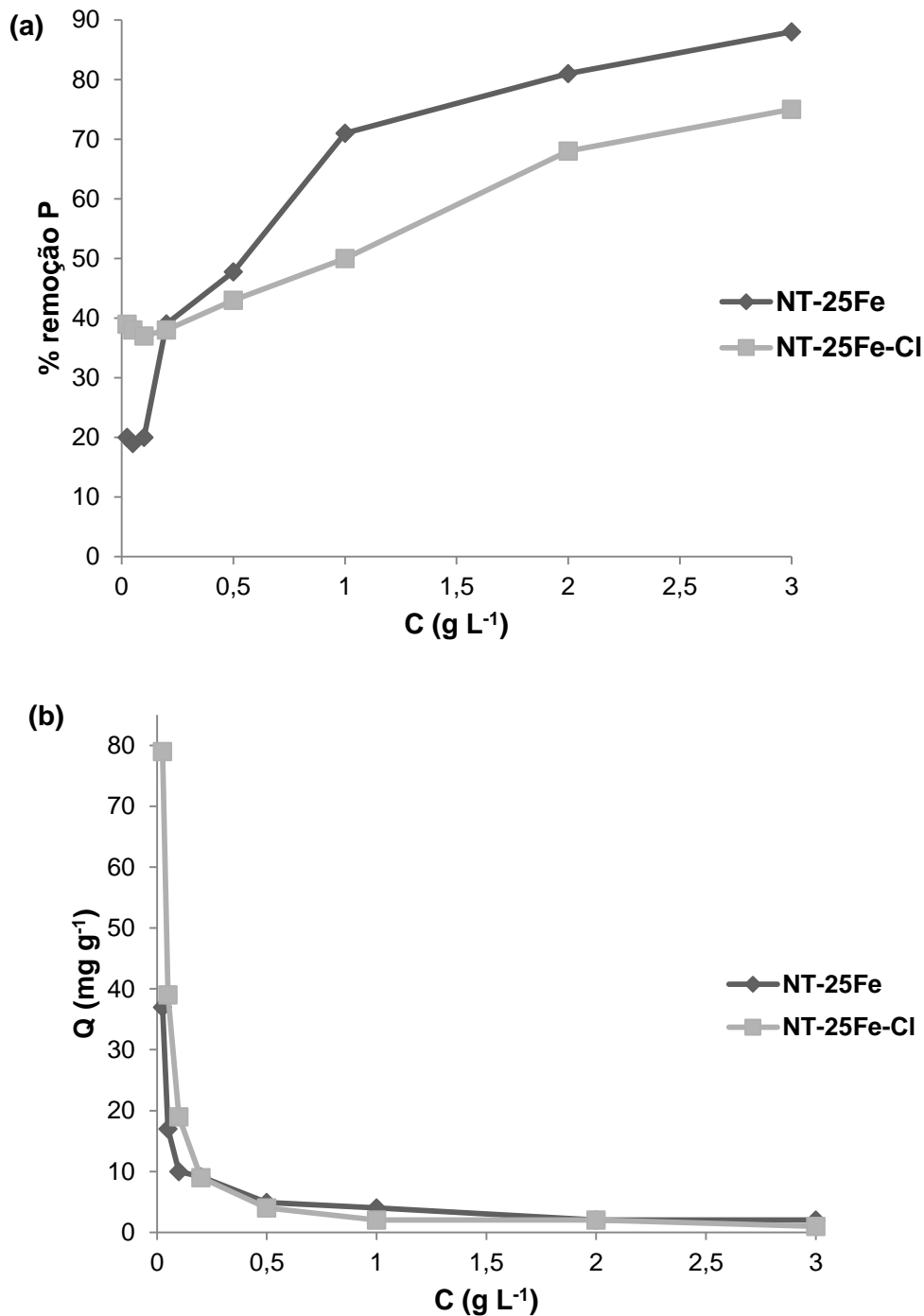
5.3- Etapa III - Adsorção de fósforo por bentonita modificada

O início do estudo de adsorção de fósforo foi conduzido utilizando duas versões da bentonita modificada com Fe (III): NT-25Fe (XAVIER, 2019); e NT-25Fe-Cl. O efeito da concentração dos adsorventes foi analisado no efluente dos reatores UASB da ETE Monjolinho utilizando oito concentrações.

A Figura 5.3a apresenta a porcentagem de remoção de fósforo em função da concentração dos adsorventes. Os resultados indicam que a remoção de fósforo aumenta com o aumento da concentração dos adsorventes para os dois tipos de argilas modificadas e para concentrações acima de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, a NT-25Fe apresentou porcentagem de remoção de fósforo maior do que a NT-25Fe-Cl, sendo 71% e 50% respectivamente, para $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos adsorventes.

A Figura 5.3b apresenta a quantidade de fósforo adsorvida por unidade de peso dos adsorventes, capacidade de adsorção (Q), em função da concentração dos adsorventes e mostra que Q diminui com o aumento da concentração dos adsorventes. Essa diminuição da capacidade de adsorção pode ser causada por um desequilíbrio no sistema de adsorção devido a relativa baixa concentração inicial de fósforo (cerca de 5 mg L^{-1}), inibindo a eficiência do processo.

FIGURA 5.3 - Efeito da concentração dos adsorventes NT-25Fe e NT-25Fe-Cl: (a) porcentagem de remoção de P e (b) capacidade de adsorção de fósforo (Q).



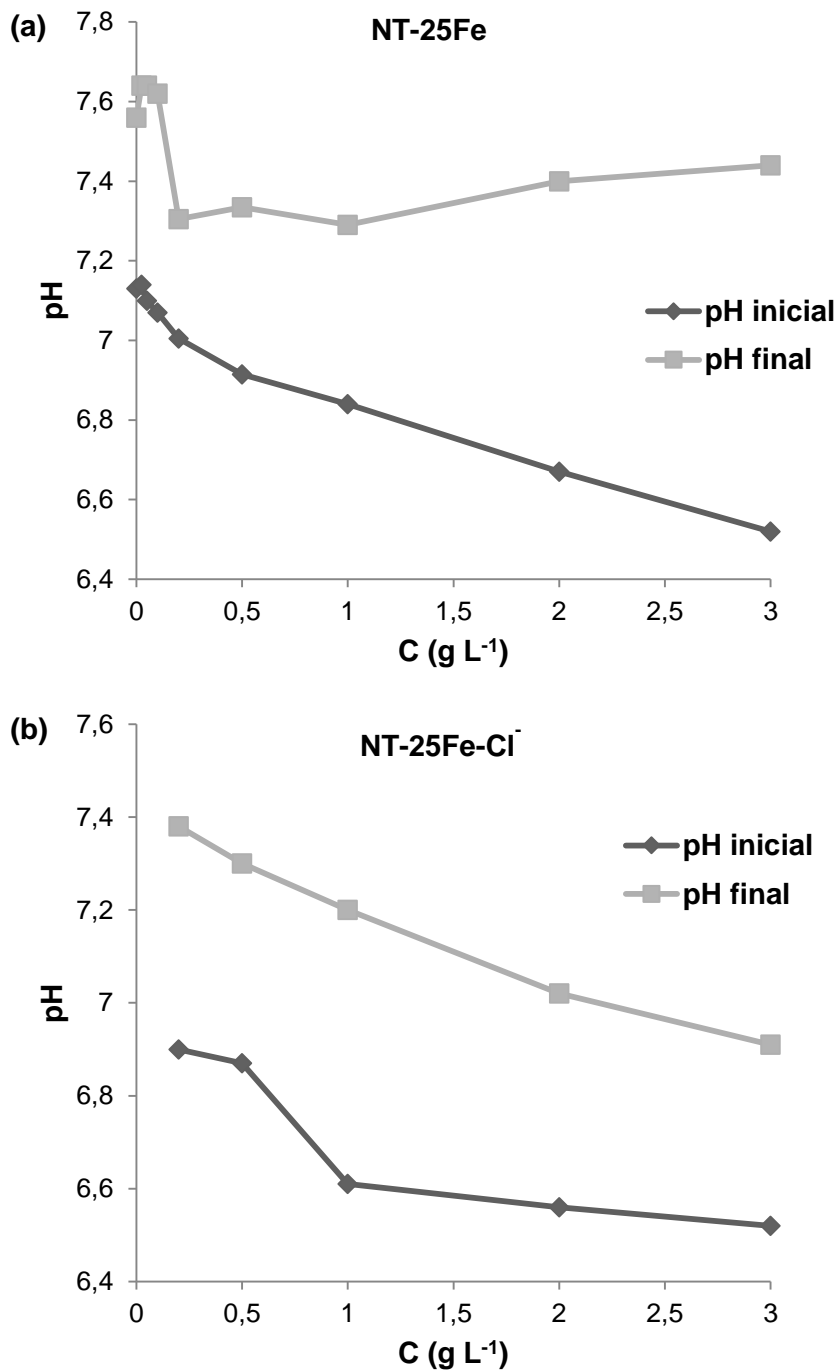
Entretanto, as altas porcentagens de remoção de fósforo, bem como os altos valores para Q obtidos para baixas concentrações dos adsorventes podem ser atribuídos ao modo de comparação com o branco utilizado neste estudo. A concentração de fósforo do branco foi uma amostra homogênea do efluente dos reatores UASB, ou seja, recebendo contribuição de materiais em suspensão presente no efluente, pois segundo VON SPERLING (2014) esse material em suspensão

contém grande quantidade de compostos fosfatados. Já as amostras tratadas com os adsorventes foram analisadas após 24 horas de sedimentação, ou seja, com grande parte dos materiais em suspensão presente no fundo do jarro. Portanto, as porcentagens de remoção de fósforo e valores de Q calculados devem ser atribuídos aos materiais fosfatados em suspensão que sofreram sedimentação somados ao processo de adsorção de fósforo pelas bentonitas modificadas.

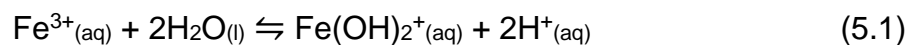
Sendo assim, é conveniente mencionar que o processo estudado proporcionou a remoção de até 88% de fósforo e até 79 mg P g⁻¹ de adsorvente, levando em consideração o processo de adsorção e sedimentação. Porém, para estudar a adsorção através de isothermas e cinética de adsorção, os brancos utilizados para os cálculos foram amostras de efluente também submetidas ao processo de sedimentação, levando-se em consideração, portanto, apenas a adsorção de fósforo por bentonita modificada.

A Figura 5.4 apresenta os valores de pH em função da concentração de adsorvente medidos no momento da adição do adsorvente e após o término dos ensaios, sendo (a) para NT-25Fe e (b) para NT-25Fe-Cl.

FIGURA 5.4 - Variação do pH no início e no término dos ensaios de adsorção em função da concentração do adsorvente: (a) NT-25Fe e (b) NT-25Fe-Cl.



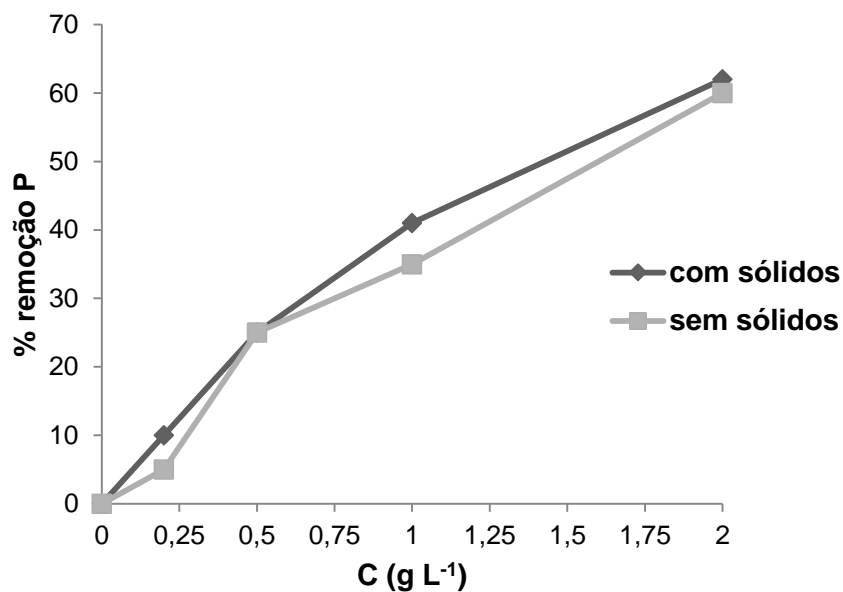
Observou-se uma pequena queda no valor do pH₀ com o aumento da concentração de adsorvente em ambos os casos, devido a hidrólise do ferro proveniente do adsorvente, liberando íons H⁺ para o meio, conforme a Equação 5.1.



Após o término dos ensaios, os valores de pH aumentaram em relação ao pH₀ devido à perda de gás carbônico, CO₂, causado pela agitação do processo.

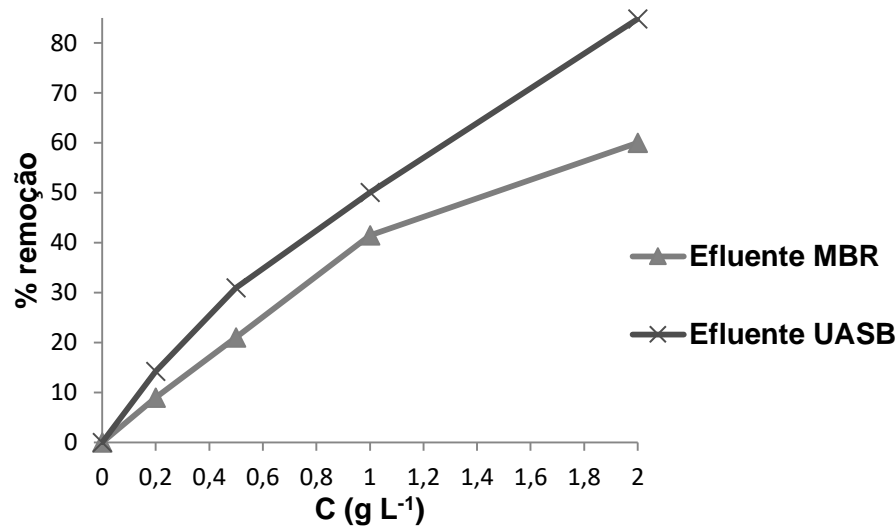
Para minimizar a interferência de materiais em suspensão presentes no efluente dos reatores UASB, foram realizados ensaios no efluente submetido a sedimentação por uma hora e em efluente bruto dos reatores UASB. A Figura 5.5 apresenta a porcentagem de remoção de fósforo em função da concentração do adsorvente nos dois tipos de efluentes estudados. Verificou-se que não houve diferença significativa na remoção de fósforo entre o efluente tratado por sedimentação e sem o tratamento, sendo que em 2,0 g L⁻¹ de adsorvente, as remoções foram de 62% e 60% respectivamente. Portanto, decidiu-se continuar os experimentos com o efluente bruto dos reatores UASB.

FIGURA 5.5 - Porcentagem de remoção de fósforo em função da concentração do adsorvente NT-25Fe-Cl em amostras de efluente com materiais sólidos e sem materiais sólidos.



A bentonita TechPhos® foi testada em efluente dos reatores UASB e em efluente MBR e os resultados estão apresentados na Figura 5.6.

FIGURA 5.6 - Porcentagem de remoção de fósforo em função da concentração de adsorvente em efluente dos reatores UASB e efluente MBR.



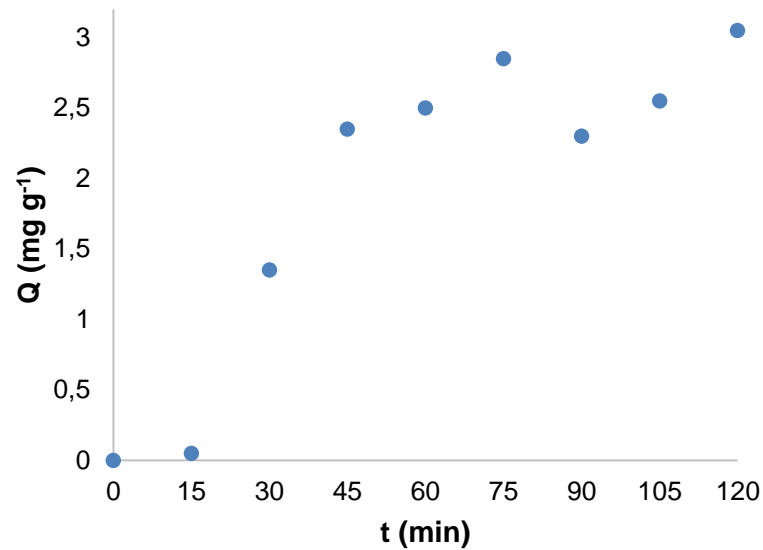
Os dados demonstram que a remoção de fósforo aumenta com o aumento da concentração de adsorvente em ambos tipos de amostras, assim como um bom desempenho de remoção de fósforo. Em 1,0 g L⁻¹ de adsorvente, as remoções foram de 50% e 41% para efluente dos reatores UASB e efluente MBR, respectivamente.

A diferença nas remoções de fósforo entre os dois tipos de efluente pode ser atribuída a maior quantidade matéria orgânica presente no efluente dos reatores UASB. O efluente MBR apresenta concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em torno de 1 mg L⁻¹, enquanto que o efluente UASB apresenta concentração média de DBO de 82 mg L⁻¹. A matéria orgânica pode adsorver compostos fosfatados através de reações com metais presentes em sua composição.

5.3.1 - Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção de fósforo por NT-25Fe-Cl foi conduzido em efluente dos reatores UASB com 0,2 g L⁻¹ do adsorvente, agitação de 120 s⁻¹, a temperatura ambiente durante 120 minutos. A Figura 5.7 apresenta a capacidade de adsorção de fósforo, Q, em função do tempo de contato.

FIGURA 5.7 - Capacidade de adsorção de fósforo (Q) por NT-25Fe-Cl em função do tempo.



A partir da Figura 5.7, observa-se que a maior parte do fósforo foi adsorvida em aproximadamente 45 min de contato, e o equilíbrio foi estabelecido em cerca de 75 min, dados que diferem de relatos da literatura para adsorção de fósforo por compostos derivados de bentonita. EL BOURAIE e MASOUD (2017) observaram 120 min de tempo de contato e XAVIER (2019) observou que após 50-60 min o processo entrou em equilíbrio. O adsorvente NT-25Fe-Cl apresentou uma capacidade de adsorção de 3,05 mg g⁻¹ (22% de retenção de P) após 120 min de contanto com o efluente.

A Figura 5.8 apresenta os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem que foram aplicados para os dados de cinética de adsorção e os valores dos parâmetros obtidos estão expostos na Tabela 5.4.

FIGURA 5.8 - Modelo de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) para a influência do tempo de contato na quantidade de fósforo adsorvido por NT-25Fe-Cl.

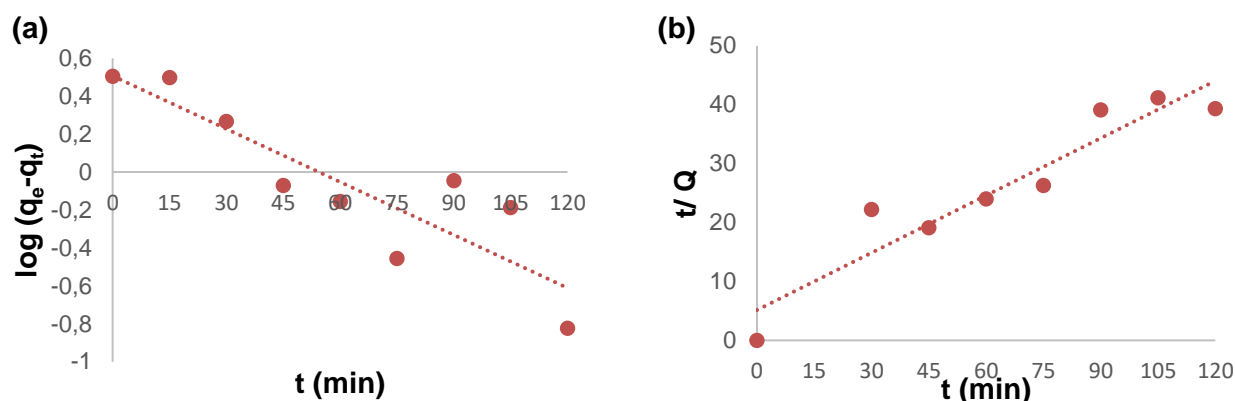
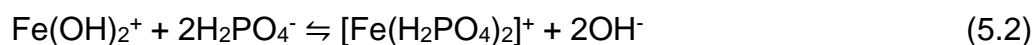


TABELA 5.4 - Dados cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o adsorvente NT-25Fe-Cl.

Pseudo 1ª ordem				Pseudo 2ª ordem		
Q_{exp} ($mg\ g^{-1}$)	Q_e ($mg\ g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	Q_e ($mg\ g^{-1}$)	K_2 ($g\ mg^{-1}min^{-1}$)	R^2
3,05	3,21	0,021	0,7792	3,08	0,021	0,8938

O modelo de pseudo-segunda ordem é o que mais se ajusta aos dados ($R_2 = 0,8938$) em comparação com o de pseudo-primeira ordem ($R_2 = 0,7792$), sugerindo que o processo de adsorção de fósforo pela bentonita modificada com Fe (III) ocorre por quimissorção (HUANG et al., 2014; MITROGIANNIS et al., 2017). Neste processo há formação de um complexo de esfera interna, onde os íons perdem suas ligações com as moléculas de água, podendo estabelecer ligações covalente e/ou iônicas com a superfície do adsorvente (VEGA, 2016). Esses dados corroboram com o fato de que, segundo SKOOG et al. (2005), as espécies de ferro predominantes em pH 7 são $Fe(OH)_2^+$, formando um complexo com a espécie de ortofosfato predominante em pH neutro, $H_2PO_4^-$ (Figura 3.4), conforme Equações 5.2 e 5.3 (AL-SOGAIR et al., 2002).



A capacidade de adsorção no equilíbrio calculada para o modelo de pseudo-segunda ordem foi de $3,08 \text{ mg g}^{-1}$, valor próximo ao valor experimental obtido ($3,05 \text{ mg g}^{-1}$).

Diversos estudos encontrados na literatura sobre adsorção de fósforo por adsorventes contendo ferro também sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta as cinéticas de adsorção, indicando, novamente, que a adsorção ocorre por quimissorção (KASPRZYK et al., 2018; WANG et al., 2012; WANG et al., 2016; XAVIER, 2019; ZAMPARAS et al., 2012).

5.3.2 - Isoterma de adsorção

A Figura 5.9 apresenta as isotermas de Langmuir (a) e de Freundlich (b) obtidas a partir dos dados do estudo de adsorção com o efluente bruto dos reatores UASB. Os parâmetros experimentais de Langmuir e Freundlich obtidos estão apresentados na Tabela 5.5.

FIGURA 5.9 - Isotermas de adsorção para NT-25Fe-Cl: (a) Isoterma de Langmuir, $1/Q$ versus $1/C_e$; e (b) Isoterma de Freundlich, $\log Q_e$ versus $\log C_e$ para determinação dos parâmetros experimentais.

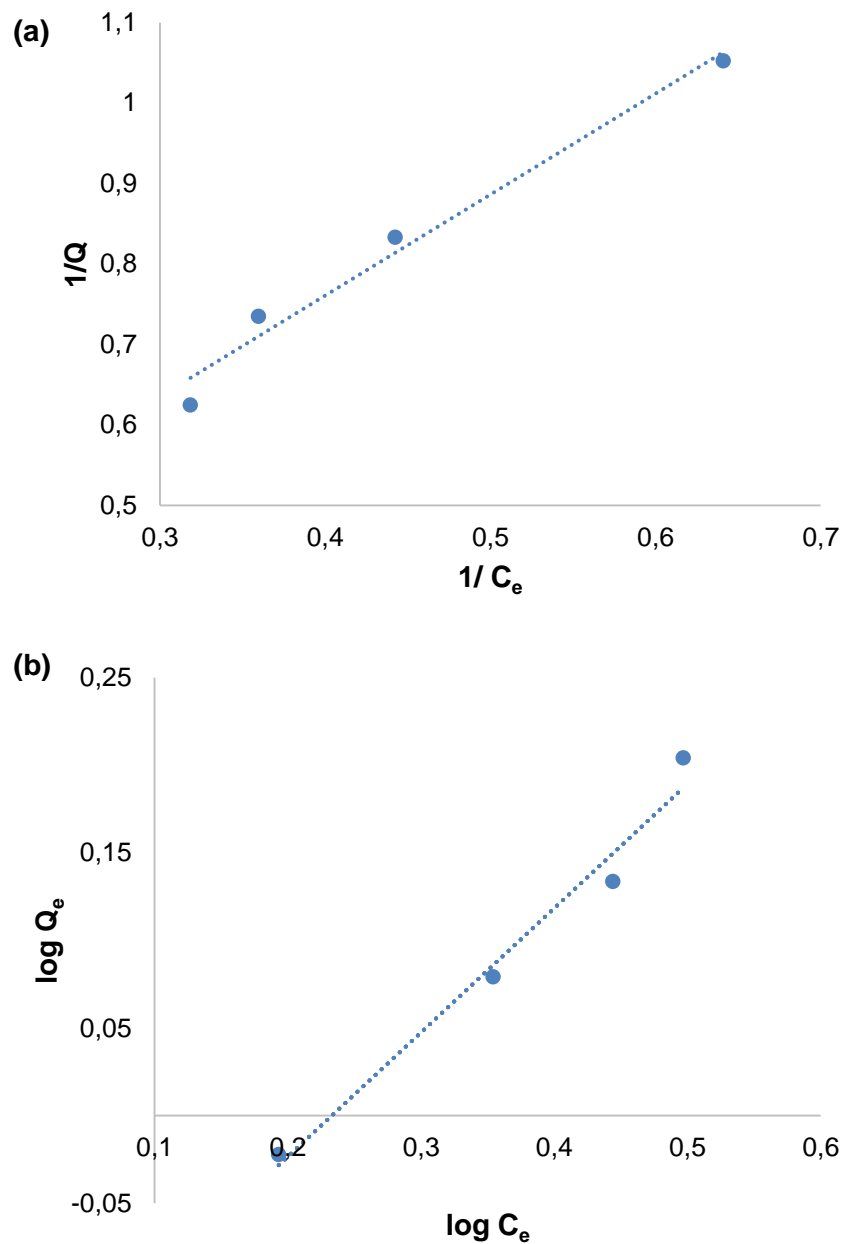


TABELA 5.5 - Parâmetros experimentais obtidos a partir das equações de Langmuir e Freundlich, sendo R^2 o coeficiente de correlação.

Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich		
$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	n	K_F ($\text{mg}^{-1/(1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$)	R^2
3,86	0,21	0,58	0,978	6,05	5,12	0,977

Os resultados demonstram que ambos os modelos se adequam ao equilíbrio de adsorção de fósforo estudado, já que os coeficientes de correlação são muito próximos de 1. O valor de K_L está relacionado com a interação entre adsorvato e adsorvente, o valor de $Q_{\text{máx}}$ com a capacidade máxima de adsorção em uma monocamada e o valor de R_L (fator de separação) foi calculado utilizando a Equação 3.10 e mostra que o processo de adsorção de fósforo estudado é favorável, já que está entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$).

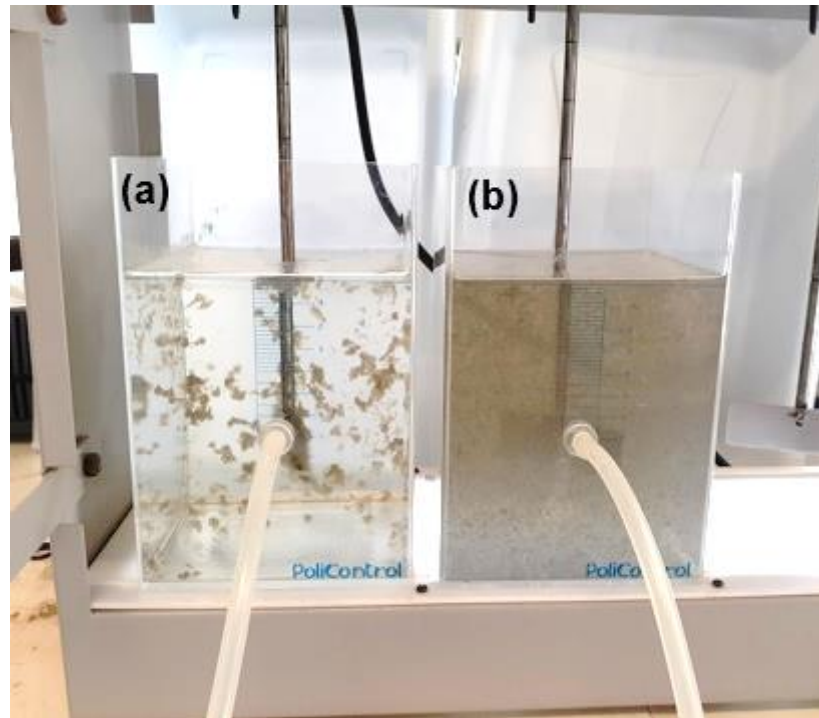
Analisando o valor do parâmetro n (constante de Freundlich), o processo também mostrou-se favorável ($1 < n < 10$), sendo que quanto maior o valor de n , mais forte a interação entre a superfície adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Diversos estudos de adsorção de fósforo por bentonitas modificadas relatam que a isoterma de Langmuir é o modelo mais adequado para descrever o processo, indicando que a adsorção ocorre em monocamadas homogêneas (CHEN et al., 2018; KASPRZYK et al., 2018; WANG et al., 2016; XAVIER, 2019).

5.3.3 - Ensaios com adsorvente, PAC e polímero

Uma amostra tratada com $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de adsorvente, foi submetida ao processo de coagulação e floculação, utilizando o PAC como agente coagulante e um polímero catiônico como agente auxiliar da coagulação em equipamento *jartest*. A Figura 5.10 apresenta a imagem do experimento no momento de adição do PAC e polímero nos jarros. Observa-se, claramente, que a desestabilização das impurezas do efluente na amostra tratada previamente com adsorvente, jarro (a), foi mais efetiva do que na amostra tratada apenas com PAC e polímero, jarro (b).

FIGURA 5.10 - Foto do experimento com PAC e polímero. (a) efluente tratado previamente com NT-25Fe-Cl e (b) efluente tratado apenas com PAC e polímero.



Os resultados das análises estão expostos na Tabela 5.6 e demonstram que o efluente tratado com adsorvente (NT-25Fe-Cl) apresentou resultados de fósforo, cor aparente e turbidez menores do que a contra-prova (sem adsorvente, apenas com PAC e polímero).

TABELA 5.6 - Resultados dos experimentos de adsorção com NT-25Fe-Cl seguida de coagulação e floculação.

	Efluente UASB	Contra-prova (sem NT-25Fe-Cl)	Amostra (0,2 g L⁻¹ NT-25Fe-Cl)
Cor aparente (mg L ⁻¹ Pt-Co)	1000	600	66
Turbidez (NTU)	94,0	73,7	3,41
Fósforo total (mg L ⁻¹)	5,30	0,89	0,03

Neste estudo, o efluente tratado previamente com adsorvente apresentou excelente remoção de fósforo (99%), além de remoção de cor (93%) e turbidez (96%), mostrando que o adsorvente NT-25Fe-Cl auxiliou a desestabilização da matéria orgânica presente no esgoto durante os processos de coagulação e floculação.

Segundo SKOOG et al. (2005), em pH neutro, pH do efluente do UASB, a espécie de ferro predominante é $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Esta espécie hidrolisada, além de reagir com os ortofosfatos, são atraídas pelas impurezas de carga negativa presentes no esgoto, desestabilizando-as e formando partículas em suspensão (coagulação). Portanto, favorecendo a remoção de fósforo, cor e turbidez.

O efluente dos reatores UASB também foi tratado, simultaneamente, com o adsorvente, PAC e polímero. Duas versões dos adsorventes foram testadas, NT-25Fe-Cl e TechPhos® e os resultados estão apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

TABELA 5.7 - Resultados dos experimentos de remoção de fósforo com NT-25Fe-Cl, PAC e polímero.

	Branco	1	2	3	4	5	6
NT-25Fe-Cl (g L⁻¹)	0	0	0	0	0,2	0,2	0,2
PAC (mg L⁻¹)	0	25	12,5	25	25	12,5	25
Polímero (mg L⁻¹)	0	1,4	1,4	0	1,4	1,4	0
% remoção P	0	75	61	64	77	73	81
Cor (mg L⁻¹ Pt-Co)	651	127	141	108	86	106	103
Turbidez (NTU)	87,4	13,2	14,0	9,44	8,04	8,73	9,34

TABELA 5.8 - Resultados dos experimentos de remoção de fósforo com TechPhos®, PAC e polímero.

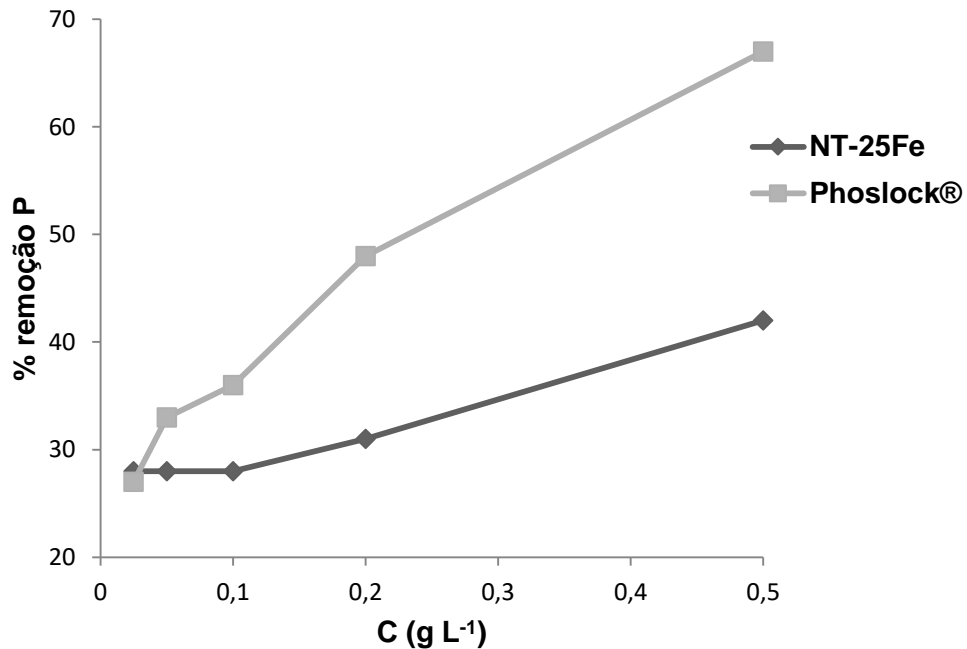
	Branco	1	2	3	4	5	6
TechPhos® (g L⁻¹)	0	0	0	0	0,2	0,2	0,2
PAC (mg L⁻¹)	0	25	12,5	25	25	12,5	25
Polímero (mg L⁻¹)	0	1,4	1,4	0	1,4	1,4	0
% remoção P	0	84	72	70	98	96	97
Cor (mg L⁻¹ Pt-Co)	738	84	113	83	66	87	75
Turbidez (NTU)	92,3	8,40	8,78	6,65	4,81	7,20	5,63

Analisando os dados dos ensaios 4, 5 e 6 (com adsorvente) das Tabelas 5.7 e 5.8, observa-se altas porcentagens de remoção de fósforo e boas remoções de cor e turbidez. Os resultados dos ensaios n° 6 destacam-se como sendo um dos melhores resultados de remoções dos três parâmetros estudados. Como mostrado nas Tabelas 5.7 e 5.8, nos ensaios n° 6 não houve aplicação de polímero como auxiliar no processo de coagulação, mostrando novamente, que os adsorventes agem como auxiliares de coagulação, favorecendo a remoção de fósforo, cor e turbidez.

5.3.4 - Adsorção de fósforo em NT-25Fe e Phoslock®

Foi realizado um estudo de comparação da eficiência de remoção de fósforo em efluente utilizando NT-25Fe e o adsorvente comercial Phoslock® e os resultados estão apresentados na Figura 5.11.

FIGURA 5.11 - Porcentagens de remoção de fósforo para os adsorventes NT-25Fe e Phoslock®



Observou-se uma remoção de fósforo maior no adsorvente comercial Phoslock®, o que já era esperado, pois na literatura há vários relatos de altas remoções de fósforo em meio aquoso, formando um complexo insolúvel com valor de

produto de solubilidade igual a 10^{-25} (HAGHSERESHT et al., 2009; KASPRZYK e GAJEWSKA, 2017).

A desvantagem do uso de Phoslock® está no fato de ser uma argila modificada com lantânio, elemento que pode apresentar uma potencial toxicidade ao ecossistema aquático (VAN OOSTERHOUT et al., 2020; WAAJEN et al., 2017).

6 - CONCLUSÕES

A etapa I deste trabalho consistiu na avaliação da possibilidade remoção de fósforo por meio da precipitação de estruvita em dois tipos de efluente da ETE Monjolinho: efluente final, após o tratamento físico-químico e no efluente dos reatores UASB, após o tratamento biológico. A partir dos resultados obtidos nesta etapa, foi possível concluir que:

- Não houve remoção de fósforo nos ensaios realizados, portanto não houve precipitação de estruvita.
- A concentração de fósforo presente nos efluentes não foi suficiente para atingir o produto de solubilidade da estruvita para que houvesse a precipitação;
- Em pH 10 houve dissolução de compostos fosfatados, causado pela hidrólise de cátions metálicos nos ensaios com o efluente final da ETE Monjolinho, desfavorecendo a precipitação de estruvita.

A etapa II deste trabalho consistiu na avaliação da possibilidade remoção de fósforo por meio da precipitação de ortofosfatos de cálcio no efluente dos reatores UASB, após o tratamento biológico. A partir dos resultados obtidos nesta etapa, foi possível concluir que:

- Não houve remoção de fósforo nos ensaios realizados, portanto não houve precipitação de ortofosfatos de cálcio;
- A quantidade de cálcio adicionada nos ensaios, controlada pelo aumento do pH até 8,0, não foi suficiente para ocorrer a precipitação de compostos fosfatados de cálcio, corroborando com dados da literatura que afirmam que o pH mínimo para a precipitação é 9.

A etapa III deste trabalho consistiu na avaliação da possibilidade remoção de fósforo por meio de adsorção em bentonitas modificadas com Fe (III), NT-25Fe, NT-25Fe-Cl e TechPhos® no efluente dos reatores UASB. A partir dos resultados obtidos nesta etapa, foi possível concluir que:

- O processo de remoção de fósforo por adsorção em bentonita modificada com Fe (III) mostrou-se favorável, obtendo remoções de fósforo de até 88% quando combinado com o processo de sedimentação;

- Não houve diferenças significativas na remoção de fósforo em efluentes com materiais sólidos e sem esses materiais, possibilitando a pesquisa em efluentes brutos;
- O adsorvente TechPhos® apresentou melhores resultados de adsorção de fósforo em efluente dos reatores biológicos da ETE Monjolinho, quando comparados com efluente MBR, sendo 85% e 60%, respectivamente, na dosagem de 2 g L⁻¹;
- A capacidade máxima de retenção obtida para a NT-25Fe-Cl foi de 3,08 mg P g⁻¹, mostrando-se compatível com estudos similares encontrados na literatura;
- A combinação de TechPhos® com os processos de coagulação e floculação, utilizados atualmente na ETE Monjolinho mostrou-se viável, apresentando 97% de remoção de fósforo, 90% de remoção de cor aparente e 94% de remoção de turbidez. A combinação ideal foi de 0,2 g L⁻¹ de TechPhos® e 25 mg L⁻¹ de PAC, sem dosagem de polímero catiônico.
- A dosagem de 0,2 g L⁻¹ de TechPhos® mostrou-se ideal para o processo, levando em consideração a eficiência e a quantidade de adsorvente utilizada.
- O adsorvente comercial Phoslock® apresentou remoção de fósforo maior do que a bentonita nacional, NT-25Fe, porém é um material que pode apresentar potencial toxicidade à vida aquática, devido a presença do elemento lantânio em sua composição.
- Os testes com o TechPhos® evidenciam seu potencial para aplicação em estações de tratamento de esgoto como adsorvente de fósforo, pois além de apresentar boa eficiência, é atóxico ao ambiente aquático, proveniente de matéria-prima abundante e de baixo custo.

7 - PRODUTO DO ESTUDO

O objetivo principal do presente trabalho foi a remoção de fósforo presente no efluente da ETE Monjolinho. A remoção de fósforo existente em esgotos é um desafio que persiste há décadas e que neste trabalho, após várias etapas de diferentes estratégias de avaliação, alcançou sucesso em sistemas de *jartest*, em escala de bancada. Tal procedimento exitoso envolve o uso de TechPhos®, uma bentonita modificada com Fe (III), como adsorvente do fósforo de esgoto. O produto do estudo desta dissertação, portanto, é a utilização do TechPhos® juntamente com o agente coagulante, PAC dosados na unidade de mistura rápida da ETE Monjolinho. A combinação destes produtos envolve os processos de adsorção, coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido.

Atualmente, a vazão da ETE Monjolinho é aproximadamente 600 L s^{-1} e a dosagem adequada de TechPhos® é $0,2 \text{ g L}^{-1}$. Segue abaixo os cálculos para dosagem do adsorvente:

- Vazão do efluente = $600 \text{ L s}^{-1} \cdot 86.400 \text{ s dia}^{-1} = 51.840.000 \text{ L dia}^{-1}$.
- Dosagem de TechPhos® = $51.840.000 \text{ L dia}^{-1} \cdot 0,2 \text{ g L}^{-1} = 10.368.000 \text{ g dia}^{-1} = 10.368 \text{ kg dia}^{-1}$.

Operacionalmente, o procedimento envolverá a adição de 10.782 kg de PAC dia^{-1} .

8 - SUGESTÕES PARA FUTUTOS TRABALHOS

O tratamento físico-químico de efluentes é uma etapa complexa e exige constantes estudos envolvendo novas tecnologias e produtos químicos, a fim de principalmente otimizar as condições de operação, garantindo economia e melhoria da qualidade do efluente tratado.

Diante deste cenário, a presente pesquisa recomenda o estudo da aplicação do TechPhos® juntamente com o agente coagulante PAC utilizando um equipamento tipo *flotatest* para completar o tratamento físico-químico do efluente. O referido equipamento simula, em escala de bancada e alimentação por batelada, as condições de um flotador por ar dissolvido similar aos que existem na planta da ETE Monjolinho.

Os estudos em *flotatest* permite adequar as condições de pressurização do sistema ar/água a ser injetado na zona de contato do flotador e de dosagens dos produtos químicos.

O monitoramento de parâmetros como fósforo total, sólidos suspensos, DQO, DBO, coliformes totais e *Escherichia coli* no efluente tratado também possibilita uma análise mais detalhada do processo.

Referências bibliográficas

ABREU S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973. 324 p.

Agência Nacional de Águas (ANA). **Atlas esgotos: despolição de bacias hidrográficas**/ Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília: ANA, 2017. 88p.

Agência Nacional de Águas (ANA). **Programa de despolição de bacias hidrográficas – PRODES**. 2011. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/www/prodes/sobreprodes.asp>>. Acesso: em 25 out. 2019.

AIDAR, F. N. Fatores Interferentes na Cristalização da Estruvita para a Recuperação do Fósforo de Esgoto. São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012. Dissertação de mestrado, 137 p.

ALI, M.I. Struvite Crystallization from Nutrient Rich Wastewater. Queensland, School of Engineering – James Cook University, 2005. Thesis (Doctor of Philosophy), 271 p.

AL-SOGAIR, F; MARAFIE, H. M; SHUAIB, N. M; BEN YOUNGO, H; EL-EZABY, M. S. "Interaction of phosphate with iron(III) in acidic medium, equilibrium and kinetic studies". *Journal of Coordination Chemistry*, 55 (9): 1097, 2002.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1496 p.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. "Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba". *Revista Matéria*, 11 (1): 30, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16488**: Cloreto de polialumínio (PAC) – Aplicação em saneamento básico – Especificação técnica, amostragem e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2016.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1026 p.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. v. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 427 p.

BAINS, W.; PETKOWSKI, J. J.; SOUZA-SILVA, C.; SEAGER, S. "New environmental model for thermodynamic ecology of biological phosphine production". *Science of the Total Environment*, **658**: 521, 2019.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. **Sumário Mineral**. Brasília: ANM, 2019b. Disponível em <http://www.anm.gov.br/dnmp/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>. Acesso: em 27 mar. 2020.

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento Regional; **Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2018**. Brasília, 2019a.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente; **CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 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 efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente; **CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 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, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, 2011.

BRITTON, A.; KOCH, F. A.; MAVINIC, D. S.; ADNAN, A.; OLDHAM, W. K.; UDALA, B. "Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant". J. Environ. Eng. Sci., 4: 265, 2005.

BRITTON, A. T. Pilot Scale Struvite Recovery Trials from a Full-Scale Anaerobic Digester Supernatant at the City of Penticton Advanced Wastewater Treatment Plant. Waterloo, Department of Civil Engineering – University of Waterloo, 2002, Thesis (master of Applied Science), 169 p.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. 2005. Disponível em <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/apostila.pdf>>. Acesso: em mai. 2019.

CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. v. 2. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1972.

CASTRO, S. R. Precipitação de estruvita: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. Belo Horizonte, Escola de Engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. Tese de doutorado. 157 p.

CHEIS, D. **Remoção de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, no tratamento de esgotos**. Revista TAE. 2014. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/7454-noticias>>. Acesso: em 07 mai. 2018.

CHEN, X.; WU, L.; LIU, F.; LUO, P.; ZHUANG, X.; WU, J.; ZHU, Z.; XU, S.; XIE, G. "Performance and mechanisms of thermally treated bentonite for enhanced

phosphate removal from wastewater”. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**: 15980, 2018.

COPETTI, D.; FINSTERLE, K.; MARZIALI, L.; STEFANI, F.; TARTARI, G.; DOUGLAS, G.; REITZEL, K.; SPEARS, B. M.; WINFIELD, I. J.; CROSA, G.; D'HAESE, P.; YASSERI, S.; LÜRLING, M. “Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review”. *Water Research*, **97**: 162, 2016.

CORDELL, D. *The Story of Phosphorus: Sustainability Implications of Global Phosphorus Scarcity for Food Security*. Sydney, Institute for Sustainable Futures – University of Technology, 2010. Thesis (PhD), 220 p. Disponível em: <<https://opus.lib.uts.edu.au/bitstream/10453/36078/2/02Whole.pdf>>. Acesso em: 02 mai. 2017.

CORDELL, D.; WHITE, S. “Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security”. *Sustainability*, **3**: 2027, 2011.

COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. “Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos”. *Polímeros. Ciência e Tecnologia*, **15** (3): 212, 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P E. N. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe Editora, 2017. 1246 p.

DURRANT, A. E.; SCRIMSHAW, M. D.; STRATFUL, I.; LESTER, J. N. “Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry”. *Environmental Technology*, **20**: 749, 1999.

EL BOURAIE, M.; MASOUD, A. A. “Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$ ”. *Applied Clay Science*, **140**: 157, 2017.

ERDOGAN, S.; ONAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; BILMEZ-ERDEMOGLU, S.; SARICI-OZDEMIR, Ç.; KOSEOGLU, E.; IÇDUYGU, G. “Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation”. *Applied Surface Science*, **252**: 1324, 2005.

FAN, Y.; LV, M.; NIU, X.; MA, J.; SONG, Q. “Evidence and mechanism of biological formation of phosphine from the perspective of the tricarboxylic acid cycle”. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **146**: 104791, 2020.

FATIBELLO FILHO, O. **Equilíbrio iônico: aplicações em química analítica**. São Carlos: EDUFSCar, 2016. 513 p.

GUALBERTO, F. F. *Otimização de Processo de Precipitação Química da Remoção de Fósforo de Esgotos Sanitários mediante a utilização de Sais de Ferro como*

Coagulante. São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009. Dissertação de mestrado, 143 p.

HAGHSERESHT, F.; WANG, S.; DO, D. D. “A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters”. *Applied Clay Science*, **46**: 369, 2009.

HAKIMI, M. H.; JEGATHEESAN, V.; NAVARATNA, D. “The potential of adopting struvite precipitation as a strategy for the removal of nutrients from pre-AnMBR treated abattoir wastewater”. *Journal of Environmental Management*, **259**: 109783, 2020.

HALL, R. L.; STAALC, L. B.; MACINTOSHA, K. A.; MCGRATHA, J. W.; BAILEYE, J.; BLACKF, L.; NIELSEND, U. G.; REITZELC, K.; WILLIAMS, P N. “Phosphorus speciation and fertiliser performance characteristics: A comparison of waste recovered struvites from global sources”. *Geoderma*, **362**: 114096, 2020.

HAO, X. D.; WANG, C. C.; LAN, L.; LOOSDRECHT, M. C. M. van. “Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} ”. *Water Science & Technology*, **58** (8): 1687, 2008.

HUANG, W.Y.; LI, D.; LIU, Z.Q.; TAO, Q.; ZHU, Y; YANG, J.; ZHANG, Y.M. “Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents”. *Chemical Engineering Journal*, **236**: 191, 2014.

IACONI, C.; PAGANO, M.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. “Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate”. *Bioresource Technology*, **101**: 1732, 2010.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Brasil/ São Paulo/ São Carlos, Panorama**. 2020. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama>>. Acesso: em 22 abr. 2020.

ISKANDER, A. L; KHALD, E. M.; SHETA, A. S. “Zinc and manganese sorption behavior by natural zeolite and bentonite”. *Annals of Agricultural Sciences. Cairo*, **56**: 43, 2011

JAFFER, Y.; CLARK, T. A.; PEARCE, P.; PARSONS, S. A. “Potential phosphorus recovery by struvite formation”. *Water Research*, **36**: 1834, 2002.

JIA, G.; ZHANG, H.; KRAMPE, J.; MUSTER, T.; GAO, B.; ZHU, N.; JIN, B. “Applying a chemical equilibrium model for optimizing struvite precipitation for ammonium recovery from anaerobic digester effluent”. *Journal of Cleaner Production*, **147** (20): 297, 2017.

JONES, J. L.; YINGLING, Y. G.; REANEY, I. M.; WESTERHOFF. "Materials matter in phosphorus sustainability". *Material Matters*, 45 (1): 7, 2020.

KASPRZYK, M.; GAJEWSKA, M. "Preliminary results from application Phoslock® to remove phosphorus compounds from wastewater". *Journal of Ecological Engineering*, 18 (4): 82, 2017.

KASPRZYK, M.; OBARSKA-PEMPKOWIAKA, H.; MASIB, F.; GAJEWSKA, M. "Possibilities of Phoslock® application to remove phosphorus compounds from wastewater treated in hybrid wetlands". *Ecological Engineering*, **122**: 84, 2018.

KATAKI, S.; WEST, H.; CLARKE, M.; BARUAH, D. C. "Phosphorus recovery as struvite: recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential". *Resources, Conservation and Recycling*, **107**: 142, 2016.

KOFINA, A. N.; KOUTSOUKOS, P. G. "Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater solutions". *Crystal Growth & Design*, 5 (2): 489, 2005.

KUROKI, V.; BOSCO, G.E.; FADINI, P. S.; MOZETO, A. A.; CESTARI, A. R.; CARVALHO, W. A. "Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media". *Journal of Hazardous Materials*, **274**: 124, 2014.

KURZBAUM, E.; SHALOM, O. B. "The potential of phosphate removal from dairy wastewater and municipal wastewater effluents using a lanthanum-modified bentonite". *Applied Clay Science*, **123**: 182, 2016.

LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A. "Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (6): 433, 2009.

LEME, E. J. A. **Manual prático de tratamento de águas residuárias**. 2ª ed. São Carlos: EDUFSCar, 2014, 599 p.

LI, B.; LI, P.; ZENG, X. C.; YU, W.; HUANG, Y.F.; WANG, G. Q.; YOUNG, B. R. "Assessing the sustainability of phosphorus use in China: Flow patterns from 1980 to 2015". *Science of the Total Environment*, **704**: 135305, 2020.

LIRA, L. F. G. Recuperação de Fósforo por Cristalização de Estruvita. Natal, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012. Dissertação de mestrado, 44 p.

METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes de Recuperação de Recursos**. 5ª ed. Porto Alegre: AMGH, 2016, 1980p.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), **Tecnologia pioneira de fertilizante completo foi desenvolvida em laboratório da Embrapa**. 2018.

Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/tecnologia-pioneira-de-fertilizante-completo-foi-desenvolvida-em-laboratorio-da-embrapa>>
Acesso em: 31 jul. 2020.

MITROGIANNIS, D.; PSYCHOYOU, M.; BAZIOTIS, I.; INGLEZAKIS, V. J.; KOUKOUZAS, N.; TSOUKALAS, N.; PALLES, D.; KAMITSOS, E.; OIKONOMOU, G.; MARKOU, G. "Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite". *Chemical Engineering Journal*, **320**: 510, 2017.

MONTALVO ANDIA, J. P. Remoção de Boro de Efluentes de Petróleo por Adsorção. 2009. Rio de Janeiro, Programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio, 2009. Tese de doutorado, 138 p.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. "Predicting struvite formation in digestion". *Water Research*, 32 (12): 3607, 1998.

Organização das Nações Unidas (ONU), **World Population Prospects 2019**. Disponível em: <<https://population.un.org/wpp2019/>> Acesso em 23 jun. 2020.

PANTANO, G.; GROSSELLI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. "Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar". *Química Nova*, 36 (6): 732, 2016.

PASEK, M. "A role for phosphorus redox in emerging and modern biochemistry". *Current Opinion in Chemical Biology*, **49**: 53, 2019.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: EDUFSCar, 2015. 88 p.

PHOSLOCK, **Casos de uso**. 2014. Disponível em <<http://phoslock.com.br/casos-de-uso/>> Acesso em: 25 out. 2019.

RAHMAN, M. M.; SALLEH, M. A. M.; RASHID, A. A.; HOSSAIN, M. M.; RA, C.S. "Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – a review". *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (1): 139, 2014.

ROSÁRIO, J. A. Obtenção de Material Antimicrobiano a partir de Bentonita Nacional Tratada com Prata. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, 2010. Tese de doutorado, 117 p.

ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. “Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes”. Química Nova, 32 (8): 2064, 2009.

SÁNCHEZ LEDESMA, L. M. Produção de Estruvita a partir de Esgoto Doméstico. São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2014. Dissertação de mestrado, 156 p.

SANTOS, W. R. B. Remoção de nitrogênio e fósforo presente em efluentes agroindustriais pela precipitação de estruvita. Santa Maria, Centro de Tecnologia – Universidade Federal de Santa Maria, 2011. Dissertação de mestrado, 89 p.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976.** (Atualizado com redação dada pelo Decreto 54.487, de 26/06/09). Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. São Paulo, 2009.

SCHRÖDER, J. J.; CORDELL, D.; SMIT, A. L.; ROSEMARIN, A. Sustainable use of phosphorus. Plant Research International, Report 357, 2010.

SEDLAK, R. (ed.). **Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: principles and practice.** EUA: Lewis Publishers, 2ª ed., 1991. 240 p.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; COUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica.** 8º ed. Thomson, 2005. v. 58.

SOUZA, J. P. S. Precipitação de Estruvita em Escala Piloto visando a Recuperação do Fósforo. Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Ambiental – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017, Dissertação de mestrado, 142 p.

SYERS, K.; BEKUNDA, M.; CORDELL, D.; CORMAN, J.; JOHNSTON, J.; ROSEMARIN, A.; SALCEDO, I. Phosphorus and food production. UNEP Year Book, 2011.

TUNDISI, J. G. **Água do Século XXI: Enfrentando a Escassez.** São Carlos: RiMa, Instituto Internacional de Ecologia, 2003. 247 p.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M.; GALLI, C. S. **Eutrofização na América do Sul: causas e consequências e tecnologias para controle e gestão.** São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia, 2006. 532 p.

UENO, Y.; FUJII, M. “Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant”. Environmental Technology, **22**: 1373, 2001.

UNESCO, WWAP. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017. **UN-Water**. Brasília. 2017. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247552_por>. Acesso em: 16 abr. 2018.

VAN DER KOOIJ, S.; VAN VLIETA, B. J. M.; STOMPHB, T. J.; SUTTONC, N. B.; ANTENB, N. P. R.; HOFFLANDD, E. "Phosphorus recovered from human excreta: A socio-ecological-technical approach to phosphorus recycling". *Resources, Conservation & Recycling*, **157**: 104744, 2020.

VAN KAUWENBERGH, S.J. World Phosphate Rock Reserves and Resources. Muscle Shoals: IFDC (Technical Bulletin IFDC-T 75), 2010. Disponível em: <https://pdf.usaid.gov/pdf_docs/Pnadw835.PDF>. Acesso em: 23 abr. 2018.

VAN OOSTERHOUT, F.; WAAJEN, G.; YASSERI, S.; MARINHO, M. M.; NOYMA, N. P.; MUCCI, M.; DOUGLAS, G.; LÜRLING, M. "Lanthanum in water, sediment, macrophytes and chironomid larva following application of lanthanum modified bentonite to lake rauwbraken (the Netherlands)". *Science of the Total Environment*, **706**: 135188, 2020

VEGA, B. J. J. Cinética de Adsorção de Pb e Cd em Solo Argiloso Laterítico. São Paulo, Programa de Engenharia de Estruturas e Geotécnica – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016. Dissertação de mestrado, 123p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4ª ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014. 472 p.

VON SPERLING, M. **Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal**. v.1. London: IWA Publishing, 2007. 292 p.

WAAJEN, G.; VAN OOSTERHOUT, F.; LÜRLING, M. "Bio-accumulation of lanthanum from lanthanum modified bentonite treatments in lake restoration". *Environmental Pollution*, **230**: 911, 2017.

WANG, B; CHEN, N.; YU, Y.; HU, W.; FENG, C. "Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent". *Journal of Colloid and Interface Science*, **464**: 277, 2016.

WANG, Z; NIER, E.; LI, J.; YANG, M.; ZHAO, Y; LUO, X.; ZHENG, Z. "Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon". *Environmental Science and Pollution Research*, **19**: 2908, 2012.

XAVIER, G. T. M. Adsorção de Fósforo pela Bentonita NT-25 Modificada com Fe(III) em Meio Aquoso. Santo André, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia - Química – Universidade Federal do ABC, 2019. Dissertação de mestrado, 77 p.

YAGHOOBI-RAHNI, S.; REZAEI, B.; MIRGHAFARI, N. "Bentonite surface modification and characterization for high selective phosphate adsorption from aqueous media and its application for wastewater treatments". *Journal of Water Reuse and Desalination*, **07.2**: 175, 2017.

ZAMPARAS, M.; GIANNI, A.; STATHI, P.; DELIGIANNAKIS, Y.; ZACHARIAS, I. "Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites". *Applied Clay Science*, **62-63**: 101, 2012.