

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO USO DE COAGULANTES PARA A REMOÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTES

Antônio Carlos de Oliveira Martins Júnior¹
José Carlos Alves Barroso Júnior²
Vinícius Duarte Soroka¹
Nestor Leonel Muñoz Hoyos³
* Maria Cristina de Almeida Silva¹

EFFICIENCY EVALUATION OF COAGULANTS USE FOR PHOSPHORUS REMOVAL IN EFFLUENTS

Recibido el 28 de enero de 2022. Aceptado el 6 de junio de 2022

Abstract

Phosphorus from wastewater is an important macronutrient, and its discharge in large amounts can favor the eutrophication of lakes and streams. Thus, specific treatments can be used for their removal in effluents. The use of coagulation and flocculation for phosphorus removal has been widely used due to its flexibility and high efficiency, and, for this, there are several products available. Therefore, the objective of the present study was to evaluate the efficiency of using aluminum sulfate, polyaluminum chloride (PAC), ferric chloride, and tannin coagulants to remove phosphorus from domestic and industrial effluents, using data available in literature works. When ferric chloride and aluminum sulfate were used, the median was approximately 90%, and the PAC was 80%. The use of tannin resulted in a greater variation in efficiency values and minor phosphorus removal (<75%). The mean coagulant dosage, in mg coagulant.mg initial TP⁻¹, was 9.33 mg.mg⁻¹ for the PAC; 8.09 mg.mg⁻¹ and 7.96 mg.mg⁻¹ for ferric chloride and aluminum sulfate, respectively.

Keywords: polyaluminum chloride, aluminum sulfate, effluents phosphorus removal, ferric chloride, tannin.

¹ Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

² Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - DEHA, Campus do Pici, Brasil.

³ Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Campus Politécnico, Departamento de Hidráulica e Saneamento (DHS), Brasil.

*Autor correspondente: Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. Email: maria.almeida@ufrgs.br

Resumen

O fósforo das águas residuárias é um importante macronutriente, e sua descarga em grandes quantidades pode favorecer a eutrofização de lagos e córregos. Assim, tratamentos específicos podem ser utilizados para sua remoção em efluentes. O uso de coagulação e floculação para remoção de fósforo tem sido amplamente utilizado devido a sua flexibilidade e alta eficiência, e, para isso, existem diversos produtos disponíveis. Sendo assim, o objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência do uso de sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio (PAC), cloreto férrico e coagulantes taninos na remoção de fósforo de efluentes domésticos e industriais, utilizando dados disponíveis em trabalhos da literatura. Quando foram utilizados cloreto férrico e sulfato de alumínio, a mediana foi de aproximadamente 90% e o PAC foi de 80%. O uso de tanino resultou em maior variação nos valores de eficiência e menor remoção de fósforo (<75%). A dosagem média de coagulante ($\text{mg coagulante} \cdot (\text{mg TP inicial})^{-1}$) foi de 9.33 $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ para o PAC; 8.09 $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ e 7.96 $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ para cloreto férrico e sulfato de alumínio, respectivamente.

Palavras-chave: cloreto férrico, cloreto de polialumínio, remoção de fósforo de efluentes, sulfato de alumínio, tanino.

Introdução

O fósforo de águas residuárias é um importante macronutriente. Contudo, a descarga de grandes quantidades desse nutriente em fontes naturais favorece o crescimento de algas e causa a eutrofização de lagos e córregos (Kim *et al.*, 2015), o que pode causar danos aos ecossistemas aquáticos e ao abastecimento de água para consumo humano.

Esgotos sanitários possuem concentrações de fósforo (P) que variam entre 3.7 a 11.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Metcalf e Eddy, 2015). A remoção parcial de fósforo pode ser alcançada com a sedimentação convencional por gravidade, embora soluções sofisticadas sejam necessárias para atender padrões mais restritivos (Bunce *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018). O Rio Grande do Sul é um dos três únicos estados brasileiros que adotam um parâmetro de concentração de fósforo para o lançamento de efluente em corpo hídrico (Morais e Dos Santos, 2019), por meio da Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) nº 355 de 2017. Esta estabelece que o lançamento de fósforo deve atender à faixa de 1.0 até 4.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, de acordo com a faixa de vazão efluente, ou pela obtenção da eficiência de remoção de 75%.

O fósforo contido no esgoto pode ser tanto incorporado em sólidos biológicos como ser removido com a adição de produtos químicos (Metcalf e Eddy, 2015). Esta última alternativa pode apresentar maiores dificuldades de recuperação do fósforo ligado quimicamente. Por outro lado, a eficiência do tratamento biológico é extremamente suscetível a problemas operacionais e mudança nas características dos esgotos sanitários. Assim, a grande vantagem da adoção de processos físico-químicos de remoção de fósforo em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), além de sua maior eficiência, é a sua grande flexibilidade. Os mesmos podem ser facilmente adaptados em unidades existentes ou em projeto de sistemas de tratamento a serem implantados (Marguti, Ferreira Filho e Piveli, 2008).

Os coagulantes metálicos mais comumente empregados podem ser classificados em duas categorias: à base de alumínio e à base de ferro. A popularidade destes compostos não é dada somente em função da sua elevada eficiência, mas também pela disponibilidade e baixo custo. A sua eficácia consiste na formação de complexos polinucleares carregados, com características avançadas de adsorção (Bratby, 2016). Entre os coagulantes metálicos mais empregados para remoção de fósforo, destacam-se o sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC).

De acordo com Bratby (2016), o sulfato de alumínio possui a fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, com conteúdo de alumínio entre 7.4 a 9.5% (usualmente próximo de 9% de alumínio) por massa. É amplamente utilizado em sistema de tratamento de efluentes e de água, tendo pH ideal para a remoção do fosfato pelo alumínio entre 5.5 e 6.5. Por outro lado, o cloreto férrico possui fórmula química $FeCl_3$ e, devido à larga faixa de pH em que produz bons flocos (entre 5 e 11), também é muito empregado no tratamento de efluentes industriais, inclusive na remoção de fósforo (Nunes, 2018). O produto líquido comercial é fornecido de 40 a 43%.

Os coagulantes pré-hidrolisados, baseados em alumínio e ferro, foram desenvolvidos para produzir as espécies de hidrólise corretas, independentemente das condições do processo durante o tratamento. Estes incluem, entre outros produtos, o PAC. As principais vantagens dos coagulantes inorgânicos pré-polimerizados são: (1) eficientes em amplas faixas de pH e temperaturas da água; (2) apresentam menor sensibilidade a baixas temperaturas da água; (3) dosagens mais baixas são necessárias para atingir as metas; (4) menor quantidade de resíduos químicos são produzidos, resultando em menor teor de sólidos dissolvidos totais na água (Bratby, 2016).

É importante destacar que o uso dessas substâncias químicas pode ter consequências ambientais, principalmente pela produção de grandes volumes de lodo (Renault *et al*, 2009) de característica não biodegradável (Hameed *et al*, 2016). Neste contexto, a avaliação da eficácia de coagulantes e floculantes alternativos, de origem vegetal, é importante. Dentre as vantagens do uso de coagulantes naturais destacam-se a produção de lodo biodegradável e sua obtenção a partir de fontes renováveis.

Assim, outra abordagem promissora é a aplicação de polímeros naturais, como o tanino vegetal (Mangrich *et al.*, 2014; Ribeiro, Simioni E Pitol-Filho, 2015; Hameed *et al*, 2016). Tanino é um polímero natural orgânico-catiônico produzido a partir de compostos extraídos da casca da Acácia Negra (*Acacia mearnsii*). Os taninos não possuem carga elétrica residual em sua molécula, por isso são submetidos a rotas químicas com o intuito de adicionar a ela sítios carregados eletricamente, os quais tornam a molécula útil no mecanismo de coagulação (Mangrich *et al.*, 2014). O uso de taninos vegetais é de grande interesse econômico e ecológico, por estes compostos serem de origem natural e de fonte

renovável, bem como possuem caráter biodegradável. Além disso, sua utilização também é benéfica pela possibilidade de diminuição dos riscos ambientais, quando comparado com o tratamento realizado utilizando coagulantes inorgânicos (Bongiovani *et al.*, 2010).

Tendo em vista a grande variedade de produtos que podem ser aplicados no tratamento físico-químico de efluentes, bem como o requerimento cada vez mais restritivo para lançamento de efluentes com teor de fósforo em corpos hídricos, realizou-se o presente trabalho. O objetivo geral é avaliar a eficiência do uso coagulantes - sulfato de alumínio, cloreto férrico, PAC e tanino - visando a remoção de fósforo, com dados existentes na literatura.

Propõe-se a avaliação da eficácia de cada composto, de acordo com trabalhos publicados, que testaram os referidos produtos tanto em efluentes domésticos quanto industriais. Pretende-se, também, relacionar a eficiência de remoção de fósforo com a concentração inicial encontrada deste composto, bem como a dosagem dos produtos coagulantes adicionados.

Metodologia

Buscou-se em literaturas nacionais e internacionais trabalhos publicados que avaliaram a remoção de fósforo utilizando os coagulantes sulfato de alumínio, cloreto férrico, PAC e tanino. Dados como concentração inicial de fósforo, dosagem de coagulante, característica do efluente e uso de floculantes auxiliares foram importantes para a construção de tabelas comparativas para cada produto.

Após a tabulação dos dados, gráficos *box plot* e de dispersão foram construídos para comparação dos resultados como um todo.

Resultados e discussão

A remoção de fósforo com adição de produtos químicos tem refletido a confiança e é, portanto, amplamente adotada (Bunce *et al.*, 2018). A quantidade de produto químico a ser adicionado é determinada pela concentração de espécies de fósforo inicial nas águas residuárias e pelo grau de purificação necessário (Thomas, Allen, Mcgregor, 1996; Zhiqiang, Qinxue, Jianlong, 2006).

As Tabelas 1, 2, 3 e 4 apresentam resultados de diferentes pesquisas quanto a utilização dos coagulantes tanino, sulfato de alumínio, cloreto férrico e PAC, respectivamente, para remoção de fósforo de efluentes. São mostrados valores de dosagem dos produtos (mg.L^{-1}), bem como as respectivas concentrações de fósforo total iniciais do efluente (TP inicial – mg.L^{-1}), as porcentagens de eficiência obtidas em ordem decrescente, o tipo de efluente, entre outras considerações. É importante ressaltar que os dados apresentados foram obtidos sem a utilização de floculante auxiliar.

Tabela 1. Resultados comparativos de diferentes estudos que empregaram tanino para remoção de fósforo em efluentes.

Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹)	TP inicial (mg.L ⁻¹)	Remoção P (%)	Tipo de efluente	Outras considerações	Referência
32*	0.32	94.38	Agricultura	Remoção de turbidez e carbono orgânico total.	Turunen, Karppinen e Ihme (2019)
75	87.13	89.9	Doméstico e suíno	Remoção de turbidez, cor aparente, NTK e SST.	Leite, Hoffmann e Daniel (2019)
25.6*	0.18	88.89	Agricultura	Remoção de turbidez e carbono orgânico total.	Turunen, Karppinen e Ihme (2019)
73.6*	4095	70.6	Cervejaria	Remoção de cor aparente e turbidez.	Tonhato Júnior, Hasan e Sebastien (2019)
16*	0.071	69.01	Agricultura	Remoção de turbidez e carbono orgânico total.	Turunen, Karppinen e Ihme (2019)
20	2.1	60	Doméstico	Coagulação seguida de microfiltração.	Battistelli <i>et al.</i> (2016)
35	6.8	39.7	Doméstico	Redução satisfatória de DBO ₅ , DQO e SST.	Hameed <i>et al</i> (2016)
35	6.3	36	Doméstico	Redução satisfatória de DBO ₅ , DQO e SST.	Hameed <i>et al</i> (2016)
35	5	18	Doméstico	Remoção de turbidez, sólidos suspensos totais, DQO e DBO.	Hameed <i>et al</i> (2018)
40	7.29	16.4	Doméstico	Remoção satisfatória de DQO e nitrogênio.	Ribeiro, Simioni e Pitol-Filho (2015)
100	50	15	Doméstico	-	Aouba (2017)
160	7.29	7.2	Doméstico	Remoção satisfatória de DQO e nitrogênio.	Ribeiro, Simioni e Pitol-Filho (2015)
80	7.29	2.9	Doméstico	Remoção satisfatória de DQO e nitrogênio.	Ribeiro, Simioni e Pitol-Filho (2015)

*Valores convertidos com base no teor de sólidos totais do produto Tanfloc SG, segundo dados da TANAC (2015?).

Tabela 2. Resultados comparativos de diferentes estudos que empregaram sulfato de alumínio para remoção de fósforo em efluentes.

Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹)	TP inicial (mg.L ⁻¹)	Remoção P (%)	Tipo de efluente	Outras considerações	Referência
600	71.50	99.09	Matadouro	-	Aguilar <i>et al.</i> (2002)
40	3.48	96	Doméstico	Remoção de 49% de DQO	Liu <i>et al.</i> (2013)
150	9.6	95.8	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
120	4.00	95	Aquicultura	Ortofosfato. Remoção de turbidez e SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2004)
120	9.6	94.8	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
10	10	93	Sintético	-	Özacar e Sengil (2003)
90	9.6	91.7	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
6.67	2.90	89.66	Doméstico	Tratamento de efluente com baixa alcalinidade.	Banu, Do e Yeom (2008)
500	86.79	89.40	Doméstico e Suíno	Remoção de turbidez, cor aparente, NTK e SST.	Leite, Hoffmann e Daniel (2019)
80	8.24	83	Sintético	-	Mohammed e Shanshool (2009)
60	9.6	81.3	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
100	50	70	Doméstico	-	Aouba (2017)
3.9	1.60	68.7	Doméstico	Ortofosfato	Thomas, Allen e McGregor (1996)
300	29.46	65	Abatedouro avícola	-	Menegaz <i>et al.</i> (2011)
30	9.6	58.3	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
750	490	45	Matadouro	Redução de DQO e SST.	Amuda e Alade (2006)

Tabela 3. Resultados comparativos de diferentes estudos que empregaram cloreto férrico para remoção de fósforo em efluentes.

Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹)	TP inicial (mg.L ⁻¹)	Remoção P (%)	Tipo de efluente	Outras considerações	Referência
16.2	3.48	99	Doméstico	Remoção de 49% de DQO	Liu <i>et al.</i> (2013)
60	5.9	97.7	Doméstico	Coagulação seguida de microfiltração.	Vidal e Campos (2009)
20	10	96.4	Doméstico	-	Li, Wang e Li (2018)
300	89.5	95	Indústria de sucos	Redução de DQO e SST.	Amuda e Amoo (2007)
30	3.7	94.8	Doméstico	Remoção de turbidez, cor aparente, DQO e sólidos suspensos totais.	Barroso Júnior (2015)
60	6.1	93	Doméstico	Coagulação seguida de microfiltração.	Vidal e Campos (2009)
90	4	92	Aquicultura	Ortofosfato. Remoção de turbidez e SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2004)
20	4.9	92	Sintético	Redução de turbidez e DQO. Foi considerado primeiro registro de tratamento contínuo.	Zhiqiang, Qinxue & Jianlong (2006)
500	35	91	Industrial (pesticida)	Redução da coloração amarelada residual causada pelo Fe	Zhou <i>et al.</i> (2008)
1000	86.32	90.5	Doméstico e suíno	Remoção de turbidez, cor aparente, NTK e SST.	Leite, Hoffmann e Daniel (2019)
120	5.10	90.20	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
60	10.9	90	Doméstico	Coagulação seguida de microfiltração	Vidal e Campos (2009)
82.9	5.8	89	Dig. Anaer. lix. De aterro	Redução da coloração amarelada residual causada pelo Fe	Zhou <i>et al.</i> (2008)
58.1	4.07	87	Doméstico	Redução da coloração amarelada residual causada pelo Fe	Zhou <i>et al.</i> (2008)
72.1	5.05	86	Doméstico	Redução da coloração amarelada residual causada pelo Fe	Zhou <i>et al.</i> (2008)
90	5.10	84.30	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
150	5.10	84.30	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
18	12	80	Doméstico	-	Canler & Perret (2007)
30	15	80	Doméstico	-	Canler & Perret (2007)
300	29.91	77	Abatedouro avícola	-	Menegaz <i>et al.</i> (2011)
60	5.10	70.60	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
7.2	1.60	68.7	Doméstico	Ortofosfato	Thomas, Allen e McGregor (1996)
30	5.10	43.10	Aquicultura	Diminuição de pH. Remoção ótima de turbidez com 60 mg/L de coagulante. Remoção alta de SST.	Ebeling <i>et al.</i> (2003)
750	490	32	Matadouro	Redução de DQO e SST.	Amuda e Alade (2006)

Tabela 4. Resultados comparativos de diferentes estudos que empregaram PAC para remoção de fósforo em efluentes.

Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹)	TP inicial (mg.L ⁻¹)	Remoção P (%)	Tipo de efluente	Outras considerações	Referência
0.18	27.45	100	Ind. de refrigerante	Remoção de cor e turbidez satisfatória nas menores dosagens	Tipple e Júnior (2018)
857	71.50	99.79	Matadouro	-	Aguilar <i>et al.</i> (2002)
0.09	27.45	97.5	Ind. de refrigerante	Remoção de cor e turbidez satisfatória nas menores dosagens	Tipple e Júnior (2018)
0.045	27.45	97	Ind. de refrigerante	Remoção de cor e turbidez satisfatória nas menores dosagens	Tipple e Júnior (2018)
15	11.1	95	Doméstico	-	Lozer, Reis e Gorza (2019)
3.16	0.5	80	Doméstico	-	Wang <i>et al.</i> (2018)
10.67	0.6	75	Doméstico	-	Wang <i>et al.</i> (2018)
5.76	0.7	68.6	Doméstico	-	Wang <i>et al.</i> (2018)
6.14	0.3	56.7	Doméstico	-	Wang <i>et al.</i> (2018)
3	0.2	55	Doméstico	-	Wang <i>et al.</i> (2018)
35	6.3	52	Doméstico	Redução satisfatória de DBO ₅ , DQO e SST.	Hameed <i>et al.</i> (2016)

A partir da análise dos dados apresentados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4, é possível notar que as eficiências de remoção de fósforo alcançadas variam de acordo com o coagulante empregado. A Figura 1 resume e compara os valores mostrados nas Tabelas 1 a 4, referentes à eficiência de cada coagulante. As medianas de cloreto férrico e sulfato de alumínio foram aproximadamente 90%, e PAC de 80%. É notável que o uso de tanino, além de resultar em uma maior variação de valores de eficiência, também é responsável pelas menores remoções de fósforo (<75%).

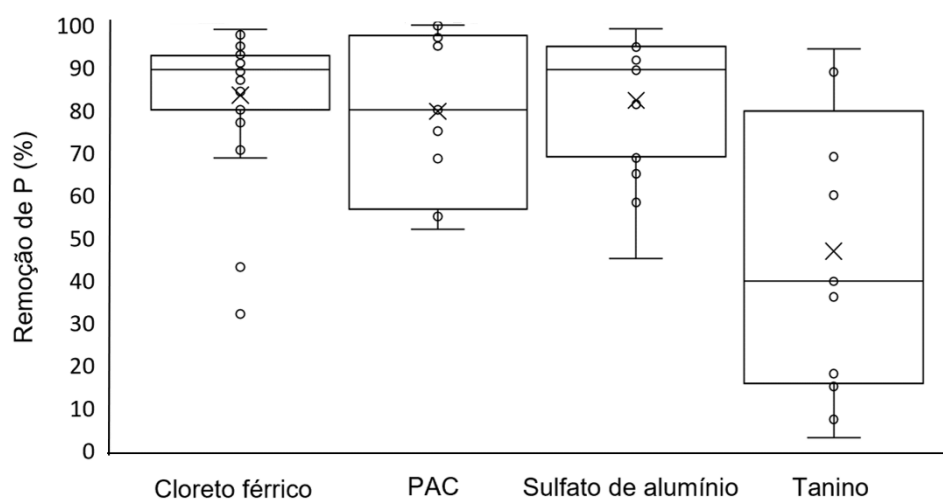


Figura 1. Resultados de remoção de fósforo de efluentes para o uso de diferentes coagulantes. Dados extraídos das Tabelas 1-4.

Tendo em vista a baixa eficiência com o uso de tanino, alguns estudos realizaram posterior tratamento à aplicação do coagulante natural, como a microfiltração (Battistelli *et al.*, 2016) e a flotação por ar dissolvido (Leite, Hoffmann e Daniel, 2019). Outros estudos observaram redução de DBO, DQO, nitrogênio, carbono orgânico total, turbidez, sólidos suspensos e cor aparente, associada à remoção de fósforo (Tonhato Júnior, Hasan e Sebastien, 2019; Turunen, Karppinen e Ihme, 2019; Hameed *et al.*, 2018; Pelegrino, 2011; Ribeiro, Simioni e Pitol-Filho, 2015; Hameed *et al.*, 2016).

Ao comparar com coagulantes à base de sais metálicos (cloreto férrico, PAC e sulfato de alumínio), resultados de menor remoção de fósforo também foram encontrados pela aplicação de tanino (Hameed *et al.*, 2016; Aouba, 2017; Leite, Hoffmann e Daniel, 2019). No entanto, quando se trata de recuperação deste composto, a precipitação química com alumínio e ferro apresenta a desvantagem do primeiro metal ser tóxico para muitas plantas e do segundo ser

fortemente ligado ao nutriente (Chripim *et al.*, 2019). Neste caso, o uso de tanino seria favorável, podendo ainda ser combinado com outras tecnologias para recuperação de fósforo em estações de tratamento existentes, principalmente em países de economia emergente.

Vale ressaltar que é notável a incipiência da avaliação da aplicação de tanino para remoção de fósforo de efluentes nos trabalhos empregados, dado que a maior parte dos estudos são mais recentes. Por outro lado, foram encontrados mais estudos contendo dados do cloreto férrico, seguidos de mais registros do uso de sulfato de alumínio (Tabelas 3 e 2 respectivamente). Juntos, estes dois últimos coagulantes, embora com média de remoção entre 80 e 90%, obtiveram resultados com alcance de 100% de remoção de fósforo total (Figura 1).

Para o PAC, a menor remoção de fósforo total registrada foi superior a 50% e para o sulfato de alumínio foi equivalente a 45%. Amuda e Alade (2006) observaram eficiência de remoção superior usando sulfato de alumínio em comparação ao cloreto férrico, apesar de que outros autores registraram que ambos os coagulantes podem alcançar remoções superiores a 90% (Ebeling *et al.*, 2003).

Wang *et al.* (2018) avaliaram o desempenho técnico de seis processos de tratamento terciário de efluentes domésticos em grande escala, aplicando PAC em sistema de coagulação/filtração. Todos os processos removeram fósforo total de forma eficiente, alcançando percentuais de remoção de 55 até 80%. Os autores descreveram que a remoção de fósforo total e sólidos suspensos totais é afetada por fatores como temperatura do efluente, pH, tempo de detenção, taxa de filtração, concentração afluente e dosagem de coagulante. No trabalho supracitado, este último item foi o que mais afetou a remoção de fósforo total, indicando que o menor consumo de PAC favoreceu a remoção do nutriente e que a dosagem do coagulante foi superior à dose ótima para os processos avaliados.

O uso de cloreto férrico apresentou média de remoção semelhante às dos coagulantes contendo alumínio (Figura 1). Usando o cloreto férrico, Tran *et al.* (2012) destacaram melhor remoção de fósforo total quando a floculação foi combinada com a eletrocoagulação. Outra combinação citada consiste na de um bioreator com membranas com a fermentação do lodo para remoção e recuperação de fósforo, em que foi alcançada remoção de 96.4% com o cloreto férrico (Li, Wang e Li, 2018). Não obstante às combinações de tratamento, sucesso também foi obtido com 80% de remoção de fósforo total em tratamento primário e secundário (Canler e Perret, 2007).

Outras medidas que influenciam na remoção de fósforo, se tratando do emprego de coagulantes, consistem na concentração inicial de fósforo do efluente (TP inicial – mg.L^{-1}), bem como a dosagem de coagulante aplicada. Considerando os dados das Tabelas 1 a 4, as respectivas medidas estão expostas na Figura 2, em que relaciona a concentração inicial de fósforo (Figura 2a) e a dosagem de

coagulante apresentada pela relação, em mg/mg, entre a dose de coagulante aplicada e a TP inicial (Figura 2b), o que representa o consumo de coagulante em função da carga de fósforo existente no efluente.

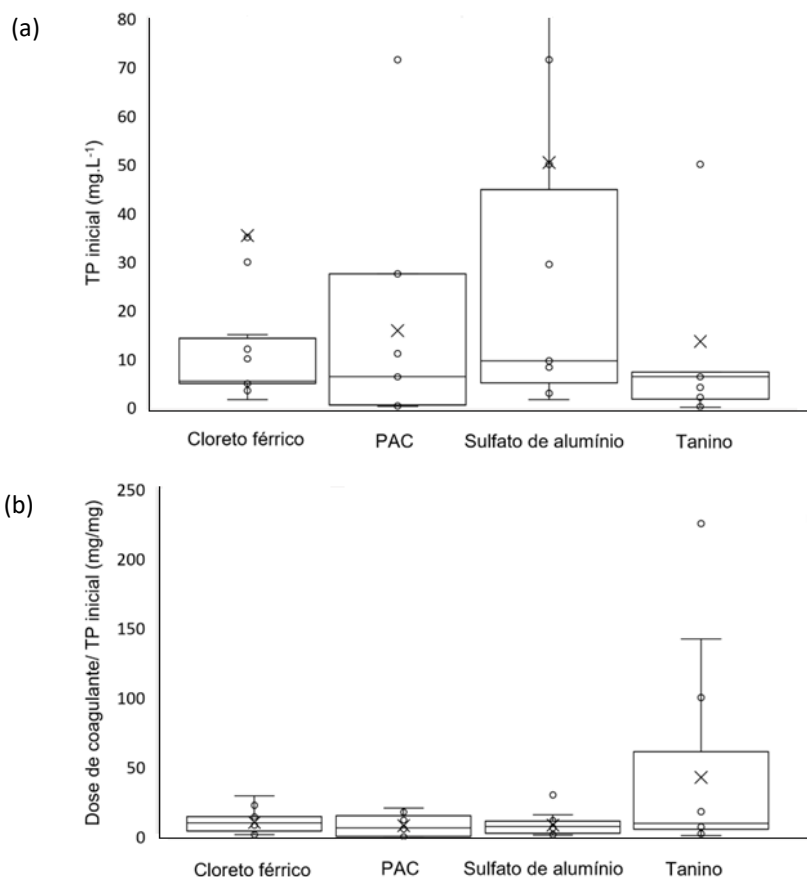


Figura 2. (a) Resultados de concentração inicial de fósforo de efluente (TP inicial) e (b) consumo de coagulante (Dose de coagulante/ TP inicial) para o uso de diferentes coagulantes. Dados extraídos das Tabelas 1-4.

Para melhor visualizar a relação entre a remoção de fósforo e as medidas de TP inicial e consumo de coagulante (Dose de coagulante/TP inicial), estas foram cruzadas com os resultados de eficiência conforme cada coagulante empregado, resultando na Figura 3. Essa Figura complementa a Figura 2 e auxilia na compreensão dos dados, levando em consideração o número de registros coletados na literatura correspondentes à cada coagulante. Foram obtidas quantidades de dados na seguinte ordem de acordo com as Tabelas 1, 2, 3 e 4: tanino (13), sulfato de alumínio (16), cloreto férrico (24) e PAC (11), respectivamente.

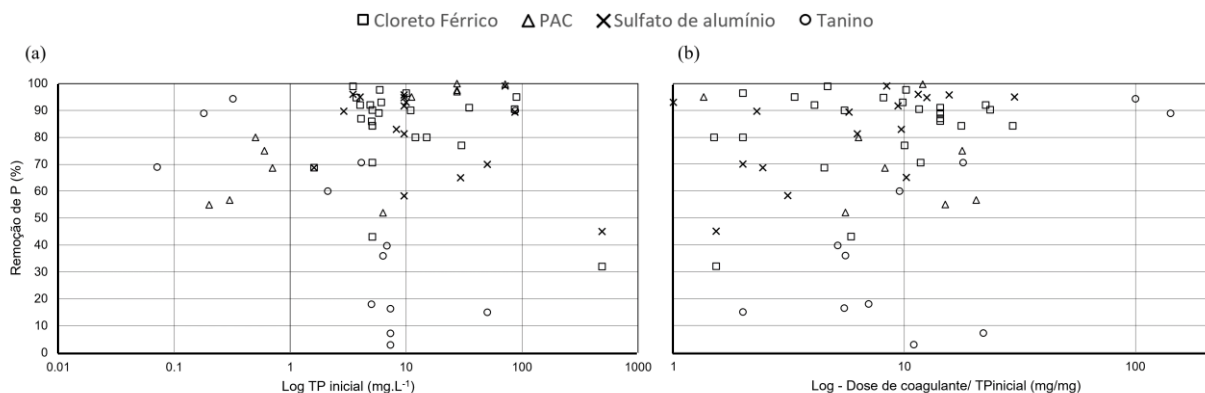


Figura 3. Relação dos resultados de remoção de P de efluente com os (a) resultados de concentração inicial de fósforo do efluente (Log TP inicial) e os de (b) consumo de coagulante (Log Dose de coagulante/ TP inicial), para o uso de diferentes coagulantes. Dados extraídos da Tabela 1-4.

Independente da medida (TP inicial/consumo de coagulante), é possível observar o predomínio dos coagulantes à base de sais metálicos em altas eficiências de remoção de P (Figuras 2 e 3). Os dados ainda apontam que concomitante à baixa eficiência de remoção de fósforo em efluentes misturados com tanino (Figura 1). Os registros do uso de coagulante natural também apresentaram as menores concentrações de fósforo iniciais (Figura 2a) e, por outro lado, maior consumo de coagulante, próximo de 50 mg de Tanino/ mg de P (Figura 2b). Altas eficiências (>70 %) ligadas ao uso de tanino foram obtidas em efluentes com baixa TP inicial (Figura 3a) e o elevado consumo de coagulante pela aplicação de tanino também pode ser visualizado na Figura 3b, sendo o mesmo o único coagulante cujo consumo superou em 100 vezes a TP inicial. Esses resultados reforçam que o tanino pode não ser a melhor opção para remoção de fósforo em termos de consumo de coagulante, quando comparado com o PAC, cloreto férrico e sulfato de alumínio. Para o último, foi observada remoção de 70%, enquanto para o tanino de apenas 15% (Aouba, 2017).

Foi sugerido que o mecanismo de remoção de fósforo com adição de tanino foi a sedimentação de sólidos suspensos contendo fosfato. Além disso, acredita-se que também ocorra um processo de reação química entre metais quelatados e o fósforo, inibindo a habilidade do tanino na formação de quelatos com os metais no efluente para remoção de fósforo (Hameed *et al.*, 2016). Em contrapartida, se pode inferir que este coagulante natural seja mais adequado para remoção de fósforo de efluentes com baixa concentração inicial do nutriente, como foi encontrado por Turunen, Karppinen e Ihme (2019), obtendo 70% de remoção de fósforo total em efluente de agricultura com TP inicial inferior a 1 mg.L⁻¹. Özacar e Sengil (2003) também apontaram a mesma condição, destacando que o tanino possui boas características de floculação, sendo mais efetivo em uma baixa faixa de fosfato (1-5 mg.L⁻¹).

Considerando os demais coagulantes, se nota que para efluentes com as maiores concentrações de fósforo total iniciais, o coagulante mais usado é o sulfato de alumínio (TP inicial média > 70 mg.L⁻¹), seguido do PAC (TP inicial média > 30 mg.L⁻¹) e do cloreto férrico (TP inicial média = 30 mg.L⁻¹) (Figura 2a). A maior parte dos resultados envolvendo o uso de cloreto férrico está situada em uma faixa de TP inicial entre 5 e 30 mg.L⁻¹. Essa menor variação dos valores de TP inicial também está representada na Figura 3a, em que também é possível observar as altas eficiências de remoção de P pelo uso do referido coagulante. Para altas TP iniciais (490 mg.L⁻¹), o cloreto férrico apresentou remoção de apenas 32% (Amuda e Alade, 2006).

A carga inicial de fósforo inicial dos efluentes misturados com sulfato de alumínio foi a que apresentou maior média (Figura 2a), indicando o padrão de uso desse coagulante para efluentes com elevada concentração de fósforo. Devido aos altos valores de eficiência de remoção de P quando o sulfato de alumínio foi utilizado (Figura 3a), ressalta-se que é um coagulante adequado para esta finalidade, sendo apropriado para atender padrões legais mais restritivos.

Em efluentes com menores TP iniciais (≤ 4 mg.L⁻¹) também foram obtidas altas eficiências de remoção de P (> 90%) (Ebeling *et al.*, 2005; Banu, Do e Yeom, 2008; Liu *et al.*, 2013), com exceção da eficiência de 68.7% encontrada por Thomas, Allen e McGregor (1996), em que a TP inicial era de 1.60 mg.L⁻¹. Os autores testaram cloreto férrico e alumínio na remoção de fósforo em ETE com sistema de remoção biológica de nutrientes na Austrália. Os resultados obtidos na planta piloto e em testes de jarros mostraram que ambos os coagulantes apresentaram sucesso na redução da concentração de ortofosfato, com variação mínima em relação aos custos dos produtos. Entretanto, o alumínio foi escolhido para uso em maior escala, pois combinado com o sistema de remoção biológica de nutrientes, resultou em concentração final de cerca de 0.5 mg.L⁻¹ de fósforo total. Além disso, considerando os fatores que afetam o processo, os autores destacam as dosagens de 3.9 e 7.2 mg.L⁻¹, para alumínio e ferro, respectivamente, para obtenção de eficiência de 68.7% na remoção de fósforo.

Os valores alcançados pelo uso de PAC correspondem a efluentes com ainda menores valores de TP inicial, chegando a 0.2 mg.L⁻¹ (Figura 3a), indicando que além do tanino, o PAC também vem sendo adotado para efluentes com baixas concentrações iniciais de fósforo. A eficiência de remoção relacionada a este tipo de efluente alcançou 55%, sendo elevada para 75% a medida que a TP inicial aumentou para 0.6 mg.L⁻¹ e a dosagem do coagulante de 3.0 mg.L⁻¹ para 10.67 mg.L⁻¹ (Wang *et al.*, 2018). Inobstante, o PAC também tem sido utilizado em efluentes com TP inicial superior a 70 mg.L⁻¹, com remoções de P próximas de 100% (Aguilar *et al.*, 2002), o que demonstra a versatilidade desse coagulante no tratamento de efluentes para remoção de fósforo.

Ainda sobre a dosagem, para os três tipos de coagulante a base de sais metálicos levantados na literatura (cloreto férrico, PAC e sulfato de alumínio), as médias de dosagem de coagulante em função da TP inicial dos efluentes estudados não supera 10 mg coagulante/mg TP inicial (Figura 2b), sendo

9.33 mg.mg⁻¹ para o PAC; 8.09 mg.mg⁻¹ e 7.96 mg.mg⁻¹ para o cloreto férrico e sulfato de alumínio, respectivamente. O menor consumo para os coagulantes citados corresponde ao PAC, igual a 0.002 mg PAC (mg TP inicial)⁻¹ (Tipple e Júnior, 2018), seguido do cloreto férrico e sulfato de alumínio com relações iguais a 0.67 mg.mg⁻¹ (Tran *et al.*, 2012) e 1 mg.mg⁻¹ (Özacar e Sengil, 2003), respectivamente.

Na Figura 3b, por sua vez, é de fácil visualização a distinção presente na relação da eficiência com o consumo de coagulantes entre os produtos à base de sais metálicos e o coagulante natural (tanino). Para diferentes valores de consumo de coagulante, o cloreto férrico, PAC e sulfato de alumínio apresentaram altas eficiências de remoção, sugerindo maior atenção para a TP inicial do efluente que aparenta ser um fator limitante, devendo ser considerada associada à dosagem do coagulante para a remoção de P. Esse tipo de análise é feito em alguns estudos que consideram a relação molar metal:P (Tran *et al.*, 2012; Canler e Perret, 2007; Banu, Do e Yeom, 2008). Em contrapartida, para o tanino alcançar altas eficiências de remoção é requerido aumento do consumo de coagulante (Figura 3b).

Conclusões

Com a compilação dos dados encontrados na literatura para remoção de fósforo com o uso de coagulantes, para cloreto férrico e sulfato de alumínio, encontrou-se mediana de aproximadamente 90%, e PAC de 80%. O uso de tanino, além de resultar em uma maior variação de valores de eficiência, também foi apresentado menores remoções de fósforo (<75%).

A carga inicial de fósforo inicial dos efluentes tratados com sulfato de alumínio foi a que apresentou maior média, indicando o padrão de uso desse coagulante para efluentes com elevada concentração de fósforo. Quando usado em efluente doméstico, a maior média de remoção de fósforo foi atribuída ao cloreto férrico (89.90 %), seguido de sulfato de alumínio (81.09 %), PAC (68.90 %) e por último o tanino (27.16 %).

Os três tipos de coagulante a base de sais metálicos levantados na literatura - cloreto férrico, PAC e sulfato de alumínio - apresentaram médias de dosagem de coagulante (mg coagulante/mg TP inicial) de 9.33 mg.mg⁻¹ para o PAC; 8.09 mg.mg⁻¹ e 7.96 mg.mg⁻¹ para o cloreto férrico e sulfato de alumínio, respectivamente. Em contrapartida, para o tanino alcançar altas eficiências de remoção é requerido aumento do consumo de coagulante.

Referências bibliográficas

Aguilar, M. I., Saez, J., Llorens, M., Soler, A., Ortuno, J. F. (2002) Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process. *Water research*, **36**(11), 2910-2919.

- Amuda, O. S., Alade, A. (2006) Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. *Desalination*, **196**(1-3), 22-31.
- Amuda, O. S., Amoo, I. A. (2007) Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **141**(3), 778-783.
- Aouba, N. (2017) *Étude d'un coagulant organique naturel pour le traitement des eaux potable et usées: le tanfloc*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia da Água). Universidade Laval, Québec, Canadá.
- Banu, R. J., Do, K. U., Yeom, I. T. (2008) Phosphorus removal in low alkalinity secondary effluent using alum. *International Journal of Environmental Science & Technology*, **5**(1), 93-98.
- Barroso Júnior, J. C. A. (2015). *Produção de biomassa de algas em lagoas de alta taxa alimentadas com esgoto sanitário com posterior separação por flotação por ar dissolvido*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, RS.
- Battistelli, A. A., Vidal, C. M. S., De Souza, J. B., Cavallini, G. S. (2016) Tratamento Avançado de Efluente de Reator UASB por Membrana de Microfiltração Associado à Desinfecção por Radiação Ultravioleta. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, **37**(1), 45-54.
- Bongiovani, M. C., Konradt-Moraes, L. C., Bergamasco, R., Lourenço, B. S. S., Tavares, C. R. G. (2010) Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para obtenção de água potável. *Acta Scientiarum. Technology*, **32**(2), 167-170.
- Bratby, J. (2016) *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*, IWA publishing, 450pp.
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., Graham, D. W. (2018) A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. *Frontiers in Environmental Science*, **6**(6), 1-15.
- Canler, J. P., Perret, J. M. (2007). Les clariflocculateurs lus particulièrement utilisés en traitement tertiaire. *FNDAE*, Report no. 35, 80p (em Francês).
- Chripim, M. C., Scholz, M., Nolasco, M. A. (2019) Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. *Journal of Environmental Management*, **248**, 109268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268>
- CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente do estado do Rio Grande do Sul. Resolução nº 355 de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.
- Ebeling, J. M., Ogden, S. R., Sibrell, P. L., Rishel, K. L. (2004) Application of Chemical Coagulation Aids for the Removal of Suspended Solids (TSS) and Phosphorus from the Microscreen Effluent Discharge of an Intensive Recirculating Aquaculture System. *North American Journal of Aquaculture*, **66**(3), 198-207.
- Hameed, Y. T., Idris, A., Hussain, S. A., Abdullah, N. (2016) A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. *Journal of environmental management*, **184**, 494-503.
- Hameed, Y. T., Idris, A., Hussain, S. A., Abdullah, N., Man, H. C., Suja, F. (2018) A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. *Journal of Cleaner Production*, **182**, 198-205. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.044>
- Kim, W. K., Sung, Y. K., Yoo, H. S., Kim, J. T. (2015) Optimization of coagulation/flocculation for phosphorus removal from activated sludge effluent discharge using an online charge analyzing system titrator (CAST). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 269-277.
- Leite, L. S., Hoffmann, M. T., Daniel, L. A. (2019) Coagulation and dissolved air flotation as a harvesting method for microalgae cultivated in wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, **32**, 100947. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100947>

- Li, R. H., Wang, X. M., Li, X.Y. (2018) A membrane bioreactor with iron dosing and acidogenic co-fermentation for enhanced phosphorus removal and recovery in wastewater treatment. *Water Research*, **129**, 402-412. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.035>
- Liu, Y. Y., Zhang, W. J., Yang, X. Y., Xiao, P., Wang, D. S., & Song, Y. (2013) Advanced treatment of effluent from municipal WWTP with different metal salt coagulants: Contaminants treatability and floc properties. *Separation and Purification Technology*, **120**, 123-128.
- Lozer, J. G., Reis, C. G. F. R. V., Gorza, N. L. A. (2019) Aplicação do PAC para remoção de fósforo do efluente da ETE Mãe-Bá/ES, *30º Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente Encontro Técnico AESABESP.*, São Paulo/SP, Brasil.
- Mangrich, A. S., Doumer, M. E., Mallmann, A. S.; Wolf, C. R. (2014) Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. *Revista Virtual de Química*, **6**(1), 2-15.
- Marguti, A. L., Ferreira Filho, S. S., Piveli, R. P. (2008) Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, **13**(4), 395-404.
- Menegaz, R. C., Baccarin, L. I. P., Hemkemeier, M., Baccarin, S. D., Derossi, A., Decesaro, A., Fabris, E. (2011) Remoção físico-química de fósforo por flocos- sedimentação aplicada ao pós-tratamento de efluente de abatedouro avícola. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, **13**(2), 227-255.
- Metcalf, L., Eddy, H. P. (2015) *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. McGraw Hill Brasil.
- Mohammed, S. A. M., Shanshool, H. A. (2009) Phosphorus Removal from Water and Wastewater by Chemical Precipitation Using Alum and Calcium Chloride. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, **10**(2), 35-42.
- Morais, N. W. S., Dos Santos, A. B. (2019) Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reuso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. *Revista DAE*, [s. l.], **67**(215), 40-55.
- Nunes, J. A. (2018) *Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais*, Ed. Chiado, 7ª edição, 404 pp.
- Özacar, M., Sengil, A. (2003). Effect of Tannins on Phosphate Removal Using Alum. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, **27**, 227-236.
- Pelegriño, E. C. F. (2011) *Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação*. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M., & Crini, G. (2009) Chitosan for coagulation/flocculation processes – an eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, **45**(5), 1337-1348.
- Ribeiro, M. R. P., Simioni, D., Pitol-Filho, L. (2015) Uso de tanino para remoção de nutrientes do esgoto sanitário da estação de tratamento de efluentes Nereu Ramos em Jaraguá do Sul-SC. *Revista E-Tech: Tecnologias para Competitividade Industrial-ISSN-1983-1838*, **8**(1), 161-177.
- TANAC (2015?) Tanfloc SG. Montenegro, RS.
- Tipple, J. M., Júnior, H. C. R. (2018) *Avaliação da precipitação química na remoção de fósforo do efluente de uma indústria de refrigerante*. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Goiás.
- Thomas, P. R., Allen, D., McGregor, D. L. (1996) Evaluation of combined chemical and biological nutrient removal. *Water Science and Technology*, **34**(1-2), 285-292.
- Tonhato, Júnior, A., Hasan, S. D. M., Sebastien, N. Y. (2019) Optimization of Coagulation/Flocculation Treatment of Brewery Wastewater Employing organic flocculant based of vegetable tannin. *Water Air Soil Pollution*, **230**(202). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4251-5>
- Tran, N., Drogui, P., Blais, J-F., Mercier, G. (2012) Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment. *Separation and Purification Technology*, **95**, 16-25.

- Turunen, J, Karppinen, A, Ihme, R. (2019) Effectiveness of biopolymer coagulants in agricultural wastewater treatment at two contrasting levels of pollution. *SN Applied Sciences*,**1**(3), 210.
- Vidal, C. M. S., Campos, J. R. (2009) Coagulação associada à microfiltração para o tratamento avançado de esgoto sanitário. *Ambiência*, **5**(1), 101-114.
- Wang, L. K. Vaccari, D. A., Li, Y., Shamma, N. K. Chemical Precipitation. In Wang, L. K., Hung, Y. T., Shamma, N. K. (2005) *Physicochemical treatment processes*. Humana Press, 2005.
- Wang, D., Guo, F., Wu, Y., Li, Z., & Wu, G. (2018) Technical, economic and environmental assessment of coagulation/filtration tertiary treatment processes in full-scale wastewater treatment plants. *Journal of cleaner production*, **170**, 1185-1194.
- Zhiqiang, C., Qinxue, W., Jianlong, W. (2006) High rate aerobic treatment of synthetic wastewater using enhanced coagulation high-performance compact reactor (EC- HCR). *Biochemical engineering journal*, **31**(3), 223-227.
- Zhou, Y., Xing, X. H., Liu, Z., Cui, L., Yu, A., Feng, Q., & Yang, H. (2008) Enhanced coagulation of ferric chloride aided by tannic acid for phosphorus removal from wastewater. *Chemosphere*, **72**(2), 290-298.