

## CHAPTER XI

### FERRIC CHLORIDE FOR PHOSPHORUS REMOVAL FROM URBAN WASTEWATER: PROCESS OPTIMIZATION, PERFORMANCE EVALUATION AND ENVIRONMENTAL FEASIBILITY ANALYSIS

#### CLORETO FÉRRICO PARA A REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE URBANO: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO, AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E ANÁLISE DA VIABILIDADE AMBIENTAL

DOI: 10.51859/amplla.sset.2224-11

Gabrielle Dias Pereira <sup>1</sup>

Ana Barbosa Viana <sup>2</sup>

Matheus Augusto Gonçalves Nunes <sup>3</sup>

Valderi Luiz Dressler <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Mestranda em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria -UFSM.

<sup>2</sup> Doutoranda em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria - UFSM. ORCID 0000-0002-9165-3175.

<sup>3</sup>. Doutor em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria - UFSM. ORCID 0000-0003-1045-2724.

<sup>4</sup> Professor Titular do Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. ORCID 0000-0002-1201-005X.

#### ABSTRACT

The wastewater treatment plant has the aim of reducing the pollution of urban wastewater, with the intent of treating such effluents in order to release it back into the water bodies. Eutrophication is one of the main effect caused by the presence of phosphorus in water bodies and it can also cause hyperphosphatemia, which is a disease to humans. A study was done by using a Jar Test equipment where different iron chloride(III) concentrations and three levels of pH where evaluated for phosphorus removal. The detection limit and quantification of the proposed method were 0.015 and 0.045 mg L<sup>-1</sup>, respectively. The standard deviation of the method is lower than 20%. The process is efficient for phosphorus removal from the wastewater evaluated, where concentrations of P are in accordance with the current legislation.

**Keywords:** Phosphorus. Iron(III) chloride. Urban wastewater.

#### RESUMO

A estação de tratamento de efluentes (ETE) tem como objetivo reduzir a carga poluente presente nos efluentes urbanos para que esses sejam liberados ao corpo receptor. O fósforo tem como principais problemas a eutrofização, em se tratando de meio ambiente, e a hiperfosfatemia, quanto à saúde humana. O estudo consistiu em ensaios de bancada (Jar Test) para a remoção de fósforo de efluentes urbanos com Fe(III), simulando o que acontece na ETE. Foram avaliadas a concentração de Fe(III) e o pH a fim de correlacionar sua eficiência na remoção de P. A resolução nº 430/2011 do CONSEMA permite o máximo de 4 mg L<sup>-1</sup> de P no efluente a ser liberado ao corpo receptor. Dessa forma, o trabalho visou a remoção de P para alcançar o que preconiza a legislação vigente. Para a determinação de P total no efluente foi usado método espectrofotométrico do azul de molibdênio, cujos limites de detecção e de quantificação do método proposto foram de 0,015 e 0,045 mg L<sup>-1</sup> de P, respectivamente, e o desvio padrão relativo foi inferior à 20%. Quanto à remoção de P,

foi demonstrado que o processo é eficaz na remoção de P no efluente estudado, sendo que a concentração final de P está dentro do limite máximo permitido pela legislação

vigente para liberação de efluentes ao corpo receptor.

**Palavras-chave:** Fósforo. Cloreto de ferro(III). Tratamento de efluente.

## 1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento químico que desempenha papel fundamental em diversos processos naturais e vitais, sendo essencial à natureza e à saúde humana. O P, cuja denominação deriva do grego e significa "aquele que emite brilho", é reconhecido por sua relevância em diversas áreas científicas e industriais (CHANG, 2005). O P é amplamente utilizado na indústria, especialmente na produção de fertilizantes agrícolas. Seu papel como nutriente essencial para o crescimento das plantas é crucial para o aumento da produtividade e, conseqüentemente, para a segurança alimentar (TRENKEL, 2010). Além disso, o P desempenha um papel vital na síntese de ácido desoxirribonucleico (DNA), ácido ribonucleico (RNA) e adenosina trifosfato (ATP), a principal fonte de energia para as células (NELSON, 2017).

Quando se trata de efluentes, altas concentrações de P presentes em efluentes domésticos podem desencadear o processo de eutrofização de corpos d'água naturais, além de representar riscos para a saúde humana (RYBICKI, 1997), visto que o elemento é um nutriente e pode aumentar a produtividade biológica (HARTING, 2007). Os detergentes que contêm fósforo são uma fonte comum de contaminação de água com este elemento (QUEVEDO, 2018). A função desse elemento nos detergentes é atuar como um agente condicionante, controlando a interferência de agentes externos que possam reduzir a eficiência do produto.

A eutrofização é caracterizada pelo acúmulo de nutrientes, principalmente P e nitrogênio (N), na água, o que resulta no crescimento excessivo de algas e outras espécies aquáticas e conseqüente redução de oxigênio dissolvido (RYBICKI, 1997). Como resultado, os corpos d'água afetados pela eutrofização apresentam uma aparência turva. As algas, geralmente cianobactérias ou algas microscópicas, formam uma camada na superfície dos corpos d'água, reduzindo a penetração de luz solar e a troca de gases com o ambiente. Devido à falta de luz e gases dissolvidos, as plantas enraizadas e as algas submersas são incapazes de realizar a fotossíntese, resultando em sua morte e conseqüente redução do oxigênio dissolvido, acarretando num aumento significativo na disponibilidade de nutrientes para os decompositores

aeróbicos que realizam a decomposição com a baixa concentração de oxigênio presente no meio (ROCHA, 2021). A decomposição acelera a diminuição do oxigênio na água, causando a morte, não apenas de plantas, mas também dos animais, resultando em consideráveis impactos no ambiente aquático.

O P é encontrado em diferentes formas nos efluentes domésticos, sendo as mais comuns os fosfatos orgânicos e inorgânicos, que compreendem ortofosfatos e polifosfatos. Os fosfatos orgânicos têm menor importância nos efluentes, e estão associados a compostos contendo carbono, podendo estar dissolvidos ou insolúveis. Sua relevância é limitada, uma vez que são completamente convertidos em ortofosfatos durante o processo de oxidação da matéria orgânica que ocorre nos processos biológicos, representando cerca de 10% do P total nos efluentes (QUEVEDO, 2018).

Por outro lado, os fosfatos inorgânicos compreendem o ortofosfato, metafosfato, pirofosfato e compostos condensados, podendo ser polifosfatos ou metafosfatos cíclicos. Os polifosfatos, que contêm dois ou mais átomos de fósforo, são convertidos em ortofosfatos por hidrólise, geralmente ácida. Ao contrário, o ortofosfato é o composto de maior importância nas estações de tratamento e é um dos compostos de P mais reativos. Ele está prontamente disponível para o metabolismo biológico, não sendo necessária a conversão para uma forma mais simples (CEVIK *et al.*, 2010).

Diversos fatores estão diretamente ligados à remoção biológica do P de efluentes, como o pH. A remoção eficiente de P ocorre dentro da faixa de pH de 7,5 a 8,0. Em pH entre 6,5 e 7,5 o processo é significativamente prejudicado, enquanto que em pH abaixo de 5,0 a remoção não acontece (FREESE, 2003).

Além de questões ambientais, altas concentrações de P na água destinada ao consumo humano poderá resultar na correspondente exposição excessiva ao elemento. O P é um mineral essencial que desempenha diversos papéis no nosso organismo, como a formação e manutenção dos ossos e dentes, regulação do metabolismo energético e funcionamento adequado dos tecidos e células. No entanto, quando em excesso, o P pode causar uma condição de toxicidade conhecida como hiperfosfatemia, caracterizada por um aumento anormal nos níveis de fosfato no sangue (WANG, 2004). Os sintomas da hiperfosfatemia podem variar de acordo com a gravidade e causa subjacente, mas, geralmente, incluem fraqueza, fadiga, dor óssea, rigidez nas articulações e problemas de concentração. Em casos mais graves

podem ocorrer complicações como calcificações em tecidos moles, insuficiência renal ou distúrbios cardíacos. O tratamento da hiperfosfatemia geralmente envolve a identificação e tratamento da causa, além de restrição dietética em alimentos ricos em fosfato e, em alguns casos, o uso de medicamentos para reduzir os níveis de fosfato no sangue (WANG, 2022).

### 1.1 *Legislação para efluentes*

A resolução n.º 430 de 13 de maio de 2011 (Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011) estabelece diretrizes e regulamentações para o lançamento de efluentes, ao mesmo tempo que complementa e modifica a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA). A lei dispõe de valores máximos de parâmetros orgânicos e inorgânicos permitidos para padrões de lançamento de efluentes. Porém, quando se trata de P, o Art. 17, § 3º dispõe que o órgão ambiental competente definirá padrões específicos para o elemento. Dessa forma, os limites de P para o caso de efluentes é regido pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), no qual a Resolução n.º 181 de 02/08/2021 relaciona os lançamentos em corpos receptores a um limite máximo de 4,0 mg L<sup>-1</sup> de P total ou os sistemas de tratamento devem operar com uma eficiência mínima de 75% de remoção de P. A resolução também considera diversas características locais, as quais são estabelecidas pelos comitês de bacia hidrográfica. Assim sendo, no caso da ETE em estudo, o efluente deve ter no máximo 1,0 mg L<sup>-1</sup> de P.

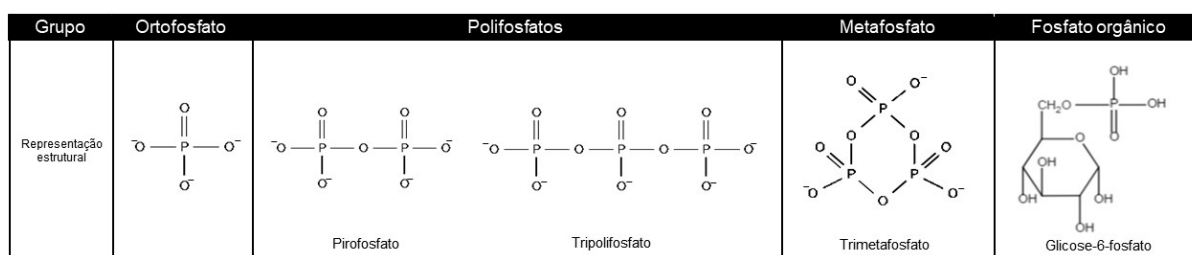
## 2 **METODOLOGIA**

A colorimetria ou espectrofotometria é o método comumente utilizado para a determinação de P, principalmente devido à sua praticidade, baixo custo, robustez e ao grande número de aplicações (TEIXEIRA, 2006). A espectrofotometria é uma técnica utilizada para medir a quantidade de radiação eletromagnética (luz) absorvida ou transmitida por uma substância em função do comprimento de onda da luz, sendo amplamente utilizada em diversos campos (HARRIS, 2017). No processo de espectrofotometria, a luz ao atravessar uma solução, parte dela pode ser absorvida por uma composto químico. A relação entre a quantidade incidente, absorvida e transmitida está relacionada com a concentração da substância na solução. O instrumento é composto por uma fonte radiação (luz), um sistema de seleção de

comprimento de onda (geralmente um monocromador) e um detector que mede a intensidade do sinal, que é então convertida em absorbância.

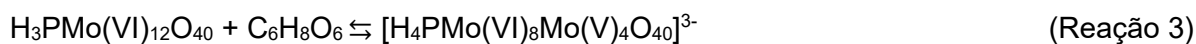
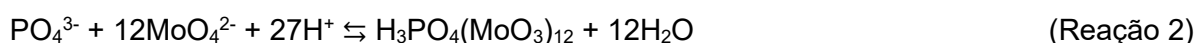
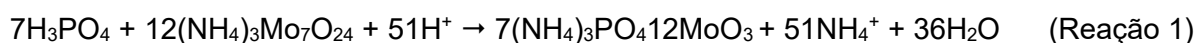
A quantificação de P nas amostras analisadas neste trabalho foi a espectrofotometria na região do visível do espectro eletromagnético e é baseado na reação específica para o íon ortofosfato em solução como representado na global reação 1 (MASINI, 2008). Sendo assim, como a amostra tem sólidos não solúveis, é necessário realizar o preparo da amostra a partir de uma digestão ácida, visando que todo o P presente seja convertido na forma de ortofosfato e que a solução seja límpida. Os compostos inorgânicos de P, como os polifosfatos ( $P_2O_7$ )<sup>4-</sup>, ( $P_3O_{10}$ )<sup>5-</sup>, são decompostos com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ); os compostos de P orgânico são convertidos a ortofosfato com uma digestão mais enérgica com uma mistura de ácido sulfúrico e persulfato de amônio. A Figura 1 indica as estruturas mais comuns de moléculas fosfatadas.

Figura 1 – Diferentes espécies de fósforo encontradas naturalmente no ambiente



Fonte: Autoria própria.

A reação entre ortofosfato e molibdato de amônio em meio ácido segue uma relação estequiométrica 1:12 entre o P e o Mo. O produto é amarelo e tem baixa absorvidade molar, cuja reação está mostrada na reação 2. Entretanto, a redução do Mo(VI) à Mo(V), geralmente com ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ), forma um complexo azul intenso, conhecido como azul de molibdênio (Reação 3), que por sua vez tem elevada absorvidade molar em 660 nm (COLZANI *et al.*, 2017).



Para a determinação do P hidrolisável, o método envolve a digestão da amostra a quente utilizando ácido sulfúrico. Por outro lado, para outras espécies de P, a digestão é realizada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e persulfato de amônio sob ebulição (Standard Methods of Wastewater Examination, 2023). Como a finalidade foi determinar a concentração do P total no efluente urbano, foram realizadas algumas modificações no método de preparo da amostra. A digestão foi conduzida a quente com ácido sulfúrico e persulfato de amônio, garantindo que todo o fósforo presente na amostra seja convertido em ortofosfato, sem que houvesse a necessidade de realizar duas digestões. Para tanto, 5,0 mL da amostra foram transferidos para tubo digestor de vidro (160 mm x 20 mm) e adicionados 1,0 mL de ácido sulfúrico 1:3 e 0,5 mL de persulfato de amônio. Os tubos foram inseridos no bloco digestor e aquecidos a cerca de 100 °C e mantidos por 40 minutos sob ebulição. O aquecimento foi interrompido e os tubos retirados e arrefecidos até a temperatura ambiente. A solução assim digerida foi transferida para tubos graduados de polipropileno de 50 mL, o volume aferido a 10 mL com água purificada e armazenada à temperatura ambiente para posterior determinação colorimétrica do fósforo total.

### *2.1 Preparo da curva de calibração para determinação de fósforo*

A curva de calibração foi feita na faixa de 0 mg L<sup>-1</sup> à 5 mg L<sup>-1</sup> de P. Essas soluções foram preparadas a partir de uma solução de referência com concentração inicial de 500 mg L<sup>-1</sup> de P, por meio de diluição em água. Para a reação colorimétrica, a um frasco graduado de polipropileno de 15 mL, foi adicionada a solução de referência de P nas quantidades previamente estabelecidas para cada ponto específico; após foram adicionados 1000 µL de solução à 2,5 mmol L<sup>-1</sup> de molibdato de amônio, 100 µL de ácido sulfúrico 1:3 e 500 µL de ácido ascórbico à 1% m v<sup>-1</sup>. Essa sequência de adições é necessária para permitir a formação do complexo e, conseqüentemente, a obtenção da coloração azul. O branco da amostra foi preparado de maneira análoga.

### *2.2 Ensaios de tratamento do efluente com cloreto de ferro(III)*

Amostras de efluente urbano foram coletadas em três pontos distintos a fim de avaliar os resultados quanto à remoção de P. Portanto, coletas foram feitas no efluente bruto (entrada da ETE), no tanque de aeração e no efluente tratado (saída da ETE). Cabe destacar que a ETE é do tipo biológico com lodo ativado. As amostras foram

denominadas por A, B, C, D, E, F, G, H e I (Tabela 1) de acordo com o local onde foram retiradas as alíquotas para os testes.

Tabela 1 – Informações das amostras coletadas e seus respectivos pHs

<b>Amostra</b>	<b>Local de coleta</b>	<b>pH da amostra</b>
A	Efluente Bruto	7,48
B*	Efluente Bruto	8,53
C*	Efluente Bruto	9,45
D	Tanque de Aeração	6,53
E*	Tanque de Aeração	7,90
F*	Tanque de Aeração	8,54
G	Efluente Tratado	6,24
H*	Efluente Tratado	7,22
I*	Efluente Tratado	8,42

\*Efluente adicionado de CaO para aumento do pH.

Fonte: Autoria própria.

Os ensaios para remoção de P do efluente urbano foram feitos em bancada utilizando-se o sistema Jar Test. O processo envolve a coagulação, floculação e sedimentação. A coagulação é responsável por reduzir a quantidade de materiais suspensos e coloidais que são os principais causadores da turbidez (VERMA, 2010). Os coagulantes são produtos químicos que promovem a aglomeração das partículas coloidais e podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos (FREESE, 2003). Em relação aos compostos inorgânicos, esse processo é realizado frequentemente com sais de Al(III) ou de Fe(III). Estes elementos, quando na forma de seus hidróxidos, induzem a aglomeração das partículas, devido a neutralização das cargas eletrostáticas superficiais do material que causa turbidez. Com a aglomeração ocorre o aumento do tamanho e peso das partículas, facilitando a sedimentação (DI BELLA, 2014). Em outras palavras, as partículas com carga superficial negativa presentes no efluente, em uma suspensão estável, são desestabilizadas pela adição do coagulante, que possui carga positiva, permitindo a agregação das partículas e sua subsequente sedimentação (FREESE, 2003).

O procedimento do Jar Test consiste na agitação inicial vigorosa da suspensão para garantir a homogeneização do coagulante com o efluente a ser tratado. Posteriormente, o sistema é agitado suavemente, desestabilizando as partículas de

forma a permitir a aglomeração e, finalmente, a suspensão é mantida em repouso para a sedimentação. Ou seja, o processo ocorre em quatro etapas distintas: neutralização das cargas, colisão entre as partículas, formação do coágulo e sedimentação com conseqüente separação do material (LETTERMANN, 1990). O ensaio de remoção de P foi feito com cloreto de ferro(III) como agente coagulante, com uma solução estoque com concentração a 48,7% m v<sup>-1</sup>. Esta solução foi diluída dez vezes (4,8% m v<sup>-1</sup>) e quantidades previamente definidas foram utilizadas nos testes, conforme será descrito a seguir. O cloreto de ferro(III) é amplamente utilizado em ETEs devido a sua alta capacidade de floculação, o que resulta na formação de flocos densos e de sedimentação rápida em comparação com o sulfato de alumínio. Conforme indicado por Snoeyink e Chen, 1985, o pH ideal para a formação do hidróxido de ferro a partir do cloreto de ferro(III) situa-se na faixa de 6,0 a 6,5. Desta forma, os ensaios foram conduzidos em diferentes valores de pH para avaliar o efeito desse parâmetro na remoção de P do afluente (efluente bruto), do tanque de aeração e do efluente tratado. O Jar Test utilizado dispõe de seis jarros distintos para análise simultânea, o que permite fazer testes em seis níveis para cada parâmetro a ser avaliado.

Os testes de pH foram feitos considerando o pH natural da amostra e após adição de cal (CaO) de forma que o pH seja acrescido de uma e duas unidades superiores ao pH natural. Inicialmente, foi medido o pH da amostra, cujos valores estão próximos a 6,0, e procedeu-se o ajuste do pH, aumentando-o em 1 e 2 unidades, mediante adição de cal. Sendo assim, o procedimento foi conduzido em valores de pH próximos de 6,0, 7,0 e 8,0. Para o estudo do efeito do pH a concentração de Fe foi mantida fixa em 10 mg L<sup>-1</sup>. Além do estudo do efeito do pH, o efeito da concentração de Fe foi avaliado. Para tal, quantidades crescentes de Fe foram adicionadas a cada jarro de forma a se obter o equivalente a 5, 10, 15, 20, 30 e 40 mg L<sup>-1</sup>.

Todos os ensaios foram feitos utilizando 1 L de amostra e o ajuste da rotação inicial feita a 120 rpm por 1 min, redução para 40 rpm por 15 min e repouso por 30 min. Após o período de sedimentação, uma alíquota de 15 mL de cada jarro foi coletada a uma altura padronizada de 2 cm a partir da superfície. Estas amostras foram analisadas imediatamente ou, quando necessário, armazenadas sob refrigeração por um período de no máximo 4 dias.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 *Otimização do método para a determinação de P total para a determinação espectrofotométrica*

Usualmente os métodos espectrofotométricos são susceptíveis a interferências. No caso do método da determinação de P pelo método do azul de molibdênio, a acidez (pH) é um dos fatores que têm grande influência no desenvolvimento da reação e, conseqüentemente, na formação e na intensidade da cor do produto formado. Desta forma, a melhor condição para a determinação foi observada na faixa de pH próximo de 2,0. Sendo assim, o pH das soluções digeridas foram previamente ajustadas de acordo para esta condição. Além disso, alguns elementos podem interferir no método. Tendo em vista o uso do Fe(III) para a remoção de P e que quantidades relativamente grandes são usadas, foi feito um estudo da possível interferência deste elemento na determinação de P.

Como a maior concentração de Fe adicionada nos ensaios foi 40 mg L<sup>-1</sup>, foi realizada a determinação de P na presença deste nível de concentração. Para tal, foi adicionado o equivalente à 40 mg L<sup>-1</sup> de Fe a uma solução contendo 2,5 mg L<sup>-1</sup> de P. Observou-se que o Fe não interfere na determinação de P nestas condições, visto que o valor determinado de P sem e com a presença de Fe foi de 2,52 +/- 0,05 e 2,63 +/- 0,06 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Nas condições estabelecidas do método para a determinação de P, a curva de calibração é linear até 5,0 mg L<sup>-1</sup>, com equação  $y = 0,155x + 0,004$  e R<sup>2</sup> de 0,999. Os limites de detecção e quantificação são da ordem de 0,015 e 0,045 mg L<sup>-1</sup> e o desvio padrão relativo inferior a 20% para cinco determinações consecutivas.

#### 3.2 *Influência do pH na remoção de fósforo do efluente urbano*

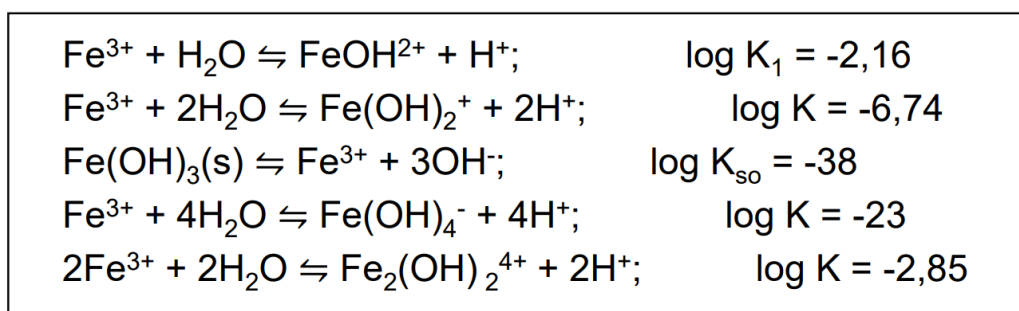
Após preparadas as curvas de calibração e estabelecidas as condições de determinação de P, o método colorimétrico foi aplicado para a medição de fósforo nas amostras digeridas, conforme descrito anteriormente. O pH, nos três níveis estudados, não têm grande influência na remoção de P tanto no afluente bruto, reator biológico e efluente tratado, o que está de acordo com o esperado (Snoeyink; Chen, 1985), visto que o pH ideal para a remoção de fósforo em águas residuais encontra-se na faixa entre 6,0 a 6,5.

Tanto para o efluente tratado quanto para o reator, todos os valores obtidos de P estão em conformidade com a legislação vigente. Mesmo que nos ensaios aos quais

a cal foi adicionada para aumentar o pH, a remoção de P foi um pouco mais eficiente, mas em termos de operação em grande escala, não é necessário elevar o pH, uma vez que isso acarreta custos adicionais. Dessa forma, considerando os aspectos econômicos, o pH natural, que também está dentro dos padrões estabelecidos, é a opção mais indicada.

A coagulação decorre do efeito da interação das cargas elétricas negativas das partículas que formam a turbidez com àquelas cargas positivas resultante da hidrólise de sais com carga 3+, como o Fe(III), que forma Fe(OH)<sub>3</sub>. Assim, o produto da hidrólise de íons metálicos trivalentes tem um efeito significativo na solubilidade destes íons (Snoeyink; Chen, 1985). O quadro relaciona os equilíbrios de hidrólise do íon Fe(III) em água.

Quadro 1 - Hidrólise dos íons Fe(III)



Fonte: Snoeyink e Chen (1985).

A mudança do pH devida a adição de cal também implica no equilíbrio químico das espécies de Fe, tanto em relação ao pH como da presença do cálcio, onde acontecem equilíbrios específicos com os íons fosfatados. A Tabela 2 relaciona os equilíbrios representativos de heterogeneidade e complexação de fosfatos com o cálcio e magnésio.

Tabela 2 - Equilíbrio de alguns compostos de fósforo com cálcio e magnésio

Equilíbrio Heterogêneo		pK <sub>so</sub>
Hidrogenofosfato de cálcio	$\text{CaHPO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+6,66
Hidrogenofosfato de cálcio	$\text{CaHPO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+6,66
Dihidrogenofosfato de cálcio	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	+1,14
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)} \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	+55,9
$\beta$ -tricalciofosfato	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	+24,0
Fosfato férrico	$\text{FePO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	+21,9
Aluminofosfato	$\text{AlPO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	+21,0
Equilíbrio de Complexação		pK
Com ortofosfato	$\text{NaHPO}_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	+0,6
	$\text{MgHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+2,5
	$\text{CaHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+2,2
	$\text{MnHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+2,6
	$\text{FeHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+9,75
	$\text{CaHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-5,6
Com pirofosfato	$\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+5,6
	$\text{CaHP}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	+2,0
	$\text{Fe}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	+22,0
Com tripolifosfato	$\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$	+8,1

Fonte: Autoria própria.

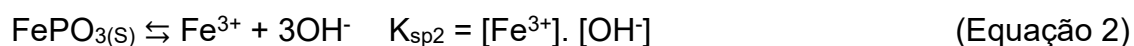
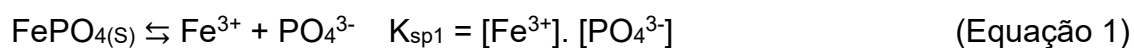
O comportamento do Fe, como coagulante em meio aquoso, é bastante complexo, participando de reações de hidrólise e precipitação química na forma de hidróxidos e na forma de fosfato férrico, como descrito no Tabela 2. As principais reações físico-químicas do Fe e P na forma de ortofosfato e suas constantes de equilíbrio e produtos de solubilidade estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Constantes de equilíbrio e produtos de solubilidade para o ferro e fósforo em meio aquoso

Reação	Constante de equilíbrio	Tipo de reação
$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$K_1=10^{+11,81}$	Ácido-base
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$K_2=10^{+22,33}$	Ácido-base
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0$	$K_3=10^{+28,4}$	Ácido-base
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}$	$K_4=10^{+34,4}$	Ácido-base
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$K_{sp2}=10^{-37,11}$	Precipitação
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	$K_{sp1}=10^{-26,4}$	Precipitação
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$K_5 = 10^{-2,222}$	Ácido-base
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_6 = 10^{-7,179}$	Ácido-base
$\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{PO}_4 + \text{H}^+$	$K_7 = 10^{-12,375}$	Ácido-base

Fonte: adaptado de MARGUTI *et al.*, 2008

Como pode ser observado, o Fe participa de reações de hidrólise, formando espécies mononucleares e polinucleares solúveis e, tanto na forma de hidróxido como na forma de fosfato ferro(III), o mesmo precipita, podendo a concentração solúvel de Fe(III) ser regida pelo fosfato férrico (Equação 1) ou pelo hidróxido metálico (Equação 2).



Considerando que 1,0 mol de Fe reage com 1,0 mol de P (Equação 1), tem-se que as concentrações molares de Fe e P precipitado estão associadas entre si, de acordo com a Equação 3.

$$P_p = Fe_p \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $Fe_p$  e  $P_p$  é a concentração de Fe e P precipitado na fase líquida.

Sendo conhecidas as concentrações totais de Fe e P na fase líquida ( $Fe_T$  e  $P_T$ ), bem como a quantidade de Fe solúvel ( $Fe_s$ ), P solúvel ( $P_s$ ), ferro precipitado ( $P_p$ ) e fósforo precipitado ( $P_p$ ), é possível determinar os diagramas de solubilidade do ferro e fósforo para diferentes condições de pH. Entretanto, tendo em vista a diversidade das características físico-químicas de efluentes urbanos submetidas ao processo de coagulação, as reações de hidrólise dos sais de Fe tendem a ser mais complexas, podendo formar complexos de Fe com outros cátions e ânions presentes no efluente,

o que faz com que os diagramas de solubilidade comumente mostrados na literatura podem apenas ser usados como um modelo aproximado (MARGUTI *et al.*, 2008).

A concentração de P no afluente (esgoto bruto), no reator aeróbio e efluente tratado oscilam, mas são da ordem de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, 4,0 mg L<sup>-1</sup> e 3,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Após os tratamentos com cloreto de ferro(III), nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 30 e 40 mg L<sup>-1</sup> de Fe, verificou-se que remoção satisfatória, de forma a atender a legislação vigente, de P acontece a concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>. Concentrações maiores de Fe tem pouca ou nenhuma influência. Em geral, nesta condição, há uma remoção de P de cerca de 90%.

Essa condição corrobora com o esperado, mas a concentração de Fe requerida no presente trabalho está abaixo da concentração de FeCl<sub>3</sub> (40 mg L<sup>-1</sup> ou superior, o que equivale 13 mg L<sup>-1</sup> de Fe) obtido em outros trabalhos (MARGUTI *et al.*, 2008), também avaliando efluente urbano bruto. Entretanto, concentrações de até 80 mg L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub> foram necessários para o mesmo fator de redução de P. As diferentes taxas de remoção de P pela ação do Fe como coagulante do efluente bruto, no reator biológico e efluente tratado pode estar relacionada a especiação do fósforo, com o teor de matéria orgânica solúvel e particulada, entre outros fatores.

No efluente bruto, provavelmente o P está presente nas formas particulada e solúvel. Na forma solúvel, este pode estar na forma orgânica e inorgânica, como polifosfatos e ortofosfatos. Os compostos orgânicos solúveis de alto e médio peso molecular são passíveis de serem removidos por processos de coagulação química, tipicamente por processos de coprecipitação e por adsorção nos flocos de hidróxido formados quando da adição do coagulante.

Por outro lado, a maior dificuldade de remoção de P no efluente já tratado biologicamente pode estar relacionado com o menor teor de material orgânico particulada e, muito provavelmente, as frações de P no efluente tratado já estejam mais hidrolisadas. Os ortofosfatos e polifosfatos de baixo peso molecular tendem a ser removidos com maior dificuldade por processos de coagulação química quando comparados com compostos orgânicos de maior peso molecular, tipicamente presentes em efluentes brutos.

#### **4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Neste estudo foi avaliada a eficiência do Fe(III) como coagulante para a remoção de P de efluente urbano a fim de estabelecer condições de bancada para

posterior aplicação junto a uma estação de tratamento de efluente biológica baseada em lodo ativado. Foi possível remover satisfatoriamente o P até níveis aceitáveis exigidos na legislação vigente, não sendo necessária a alteração de pH do meio e são necessários somente cerca de 10 a 20 mg L<sup>-1</sup> de Fe para alcançar esta eficiência.

Portanto, pode-se indicar este coagulante como sendo efetivo e o processo é de baixo custo. A remoção de P provavelmente ocorre na forma de compostos pouco solúveis de FeP (fosfatos de ferro), provenientes de ortofosfatos e outros compostos inorgânico de P, pela sua adsorção no hidróxido metálico previamente formado, por precipitação de compostos orgânicos de P ou por adsorção no material orgânico particulado que também é coagulado e removido no processo. Entretanto, estudos complementares devem ser feitos para melhor compreender estes processos.

## REFERÊNCIAS

- Chang, R. (2007). *Química Geral: Conceitos Essenciais*; 4<sup>a</sup> ed.; São Paulo; McGraw-Hill.
- Colzani, H., Rodrigues, Q. E. A. G., Fogaça, C., Gelinski, J. M. L. N., Pereira Filho, E. R., & Borges, E. M. (2017). Phosphate colorimetric analysis using a desktop scanner and automated digital image analysis: a didactical example to teach colorimetric analyses.
- Cevik, U. Ğ. U. R., Baltas, H., Tabak, A. H. M. E. T., & Damla, N. (2010). Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 531-535.
- Di Bella, G., Giustra, M. G., & Freni, G. (2014). Optimisation of coagulation/flocculation for pre-treatment of high strength and saline wastewater: performance analysis with different coagulant doses. *Chemical Engineering Journal*, 254, 283-292.
- da Silva Rocha, F. N. (2021). Influência da dinâmica de nutrientes para a eutrofização em corpos hídricos. *Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente*, 2(2), 91-91.
- Freese, S. D., Trollip, D. L., & Nozaic, D. J. (2003). Manual for testing of water and wastewater treatment chemicals. *Water Research Commission, Pietermaritzburg, Russia*.
- Hartig, J., Zarull, M., Ciborowski, J., Gannon, J., Wilke, E., Norwood, G., & Vincent, A. (2007). Status and Trends of Key Indicators for the Detroit River and Western Lake Erie. <https://scholar.uwindsor.ca/softs/3>.
- Letterman, R. D. (1990). *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. McGraw-Hill.

- Masini, J. C. (2008). Demonstrando os fundamentos, potencialidades e limitações da análise por injeção seqüencial. *Química Nova*, 31, 704-708.
- Marguti, A. L., Ferreira Filho, S. S., & Piveli, R. P. (2008). Physical-chemical process optimization for phosphorus removal from domestic wastewater by chemical precipitation with ferric chloride. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13, 395-404.
- Nelson, D. L., Cox, M. M. (2017). *Lehninger Principles of Biochemistry*. 7<sup>th</sup>. Edition. W. H. Freeman and Company.
- Quevedo, C. M. G., & Paganini, W. S. (2018). A disponibilização de fósforo nas águas pelo uso de detergentes em pó: aspectos ambientais e de Saúde Pública. *Ciência & Saúde Coletiva*, 23, 3891-3902.
- Rybicki, S. (1997). Phosphorus removal from wastewater. *A literature review*. Royal Institute of Technology, Stockholm.
- HARRIS, D. C. - *Análise Química Quantitativa* - Ed. LTC, 2008 - Rio de Janeiro – RJ.
- Snoeyink, V. L., & Chen, A. S. C. (1985). Removal of organic micropollutants by coagulation and adsorption. *Science of the Total Environment*, 47, 155-167.
- Trenkel, M. E. (2010). Improved fertilizers for sustainable agriculture: Developments and perspectives. *International Fertilizer Industry Association*.
- Teixeira, L. S., Brasileiro, J. F., Borges Jr, M. M., Cordeiro, P. W., Rocha, S. A., & Costa, A. C. S. (2006). Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. *Química Nova*, 29, 741-745.
- Verma, S., Prasad, B., & Mishra, I. M. (2010). Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 1055-1064.
- Wang, A. Y. M., Woo, J., Sea, M. M. M., Law, M. C., Lui, S. F., & Li, P. K. T. (2004). Hyperphosphatemia in Chinese peritoneal dialysis patients with and without residual kidney function: what are the implications?. *American Journal of Kidney Diseases*, 43(4), 712-720.