ALTERAÇÃO DA DOSAGEM DE CLORETO FÉRRICO PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ACORDO COM A PLUVIOSIDADE EM UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO VISANDO ECONOMIA OPERACIONAL

Iuli Theisen Andersen da Silva Escalante
Engenheira Química especialista em Microbiologia de lodos ativados. Mestranda em Engenharia Civil na linha de pesquisa de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Endereço: Rua Plácido Affonso Rausis, 287 - Nova Brasília - Joinville - Santa Catarina - CEP: 89213-600 - Brasil - Tel: +55 (47) 99631-1236 - e-mail: iuli.theisen@gmail.com.

RESUMO

O esgoto sanitário é suscetível à alterações de composição diversas, uma delas sendo a influência de água de chuva no sistema coletor de esgoto, causando a diluição de nutrientes e carga orgânica. O fósforo é um dos nutrientes essenciais à microbiota do reator de lodos ativados, precisando ser assimilado e eliminado no lodo excedente gerado, para que não cause impactos negativos no meio hídrico de lançamento do efluente tratado. Grande parte do fósforo precisa ser coagulado através da dosagem de produtos químicos, neste caso, o Cloreto Férrico, aumentando os custos operacionais do sistema de tratamento. Através da análise estatística de dados históricos da ETE Espinheiros, sob responsabilidade da Companhia Águas de Joinville, entendeu-se que a concentração de fósforo no esgoto bruto diminui na medida em que a pluviosidade aumenta. Portanto, foi elaborada uma metodologia de cessamento da dosagem do coagulante Cloreto Férrico quando o acumulado de chuva fosse maior que 20 mm em 24 horas. Tal metodologia, aplicada ao longo de 7 meses, gerou uma economia de R$ 7.512,75, contribuindo para a redução de custos e despesas, aumentando a eficiência no uso de recursos e processos empregados, um dos pilares do Mapa Estratégico da Companhia Águas de Joinville.

PALAVRAS-CHAVE: Cloreto Férrico, remoção de fósforo, economia operacional.

INTRODUÇÃO

O fósforo é um importante nutriente para o funcionamento de diversos sistemas biológicos, desde o ser humano às bactérias e algas e é provindo, principalmente, da utilização de fertilizantes, de detergentes e da erosão do solo. Em situações naturais, o ciclo biogeoquímico do fósforo é equalizado, mas com o crescente aumento da população, maior é o volume de esgoto sanitário produzido, contendo elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo (Derisio, 2000; Braga et al, 2002). Quando em excesso, nitrogênio e fósforo causam a eutrofização dos ambientes aquáticos, ocasionando aumento da população de algas, redução do oxigênio dissolvido no meio hídrico devido oxidação da amônia a nitrato (nitrificação) e aumento de turbidez devido morte e decomposição de fauna e flora (Gerardi, 2010).

No esgoto sanitário, o fósforo se apresenta nas formas de fosfato inorgânico - compreendendo ortofosfatos e polifosfatos - e fósforo orgânico. Os ortofosfatos, predominantemente HPO_4^{-2}, não necessitam de conversão química e estão disponíveis para o metabolismo biológico, assim como para a precipitação química, enquanto que os polifosfatos podem ser convertidos em ortofosfato por hidrólise (von Sperling, 2012). Segundo Orhon e Artan (1994), o fósforo orgânico não tem contribuição significativa em esgotos sanitários, mas também pode ser convertido a ortofosfato, desde que toda matéria orgânica tenha sido oxidada. No entanto, no monitoramento de parâmetros físico-químicos em estações de tratamento de esgotos (ETEs), mais comumente se analisa o fósforo total e não suas parcelas orgânicas e inorgânicas, tendo sua concentração na faixa de 4 a 15 mg/L, sendo adotado o valor típico de 7 mg/L de fósforo total no esgoto doméstico bruto (von Sperling, 1996).

De modo geral, os sistemas de lodos ativados são preparados para a remoção tanto de nitrogênio quanto de fósforo do esgoto sanitário. A rota biológica para remoção de fósforo consiste da assimilação e adsorção seguida de uma nova etapa de assimilação elevada do nutriente dentro de bactérias especializadas chamadas de organismos acumuladores de fosfato (OAP), sendo a *Acinetobacter* a mais citada (von Sperling, 2012). Entretanto, a rota biológica remove aproximadamente 30% do fósforo disponível no efluente bruto doméstico, fazendo-se necessária a dosagem de coagulantes químicos que fazem a precipitação do fósforo restante, sendo

este eliminado do sistema através do descarte do lodo excedente (Gerardi, 2010). Há diversas literaturas que auxiliam no cálculo do volume de dosagem correto para cada tipo de esgoto e coagulante, mas este tema não faz parte do escopo deste trabalho.
Coagulantes químicos à base de alumínio, cálcio e ferro são utilizados para precipitar o ortofosfato, sendo empregado o Cloreto Férrico ($FeCl_3$) na ETE em estudo. O comportamento do ferro como coagulante em meio aquoso é complexo, envolvendo reações de hidrólise e precipitação química na forma de hidróxidos e na forma de fosfato férrico, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Reações químicas e constantes de equilíbrio para o ferro e fósforo em meio aquoso

Reação química	Constante de equilíbrio	Tipo de reação química
$Fe^{+3} + OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)^{+2}$	$K_1=10^{+11,81}$	Ácido-base
$Fe^{+3} + 2.OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_2^+$	$K_2=10^{+22,33}$	Ácido-base
$Fe^{+3} + 3.OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3^0$	$K_3=10^{+28,4}$	Ácido-base
$Fe^{+3} + 4.OH^- \Leftrightarrow Fe\ OH$	$K4=10^{+34,4}$	Ácido-base
$Fe(OH)_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{+3} + 3.OH^-$	$K_{sp2}=10^{-37,11}$	Precipitação
$FePO_4.H_2O_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{+3} + PO_4^{-3} + H_2O$	$K_{sp1}=10^{-26,4}$	Precipitação
$H_3PO_4 \Leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$	$K_5=10^{-2,222}$	Ácido-base
$H_2PO_4^- \Leftrightarrow HPO_4^{-2} + H^+$	$K_6=10^{-7,179}$	Ácido-base
$HPO_4 \Leftrightarrow PO_4 + H$	$K_7=10^{-12,375}$	Ácido-base

Fonte: Jensen, 2003.

Santos (2018) mostra uma tabela com valores atualizados para 2017 representando os custos operacionais para diferentes ETEs no Brasil, de uma mesma companhia de saneamento, sendo que para as ETEs com sistema de lodos ativados com remoção de nitrogênio e fósforo, os percentuais gerais de custo ficaram distribuídos em 19% para energia, 27% para pessoal (mão-de-obra), 24% para produtos químicos e 30% para outros.
Para Shao et al. (2017) a sustentabilidade do negócio é uma preocupação fundamental devido a fatores como a grande quantidade de energia e produtos químicos necessários em estações de tratamento de efluentes. Friedler e Pisanty (2006) destacam que muita atenção tem sido dada à performance e eficiência das estações, e em contrapartida, pouca atenção aos custos operacionais e de construção, essenciais à resiliência e perenidade das organizações. Pensando nisso, é cada vez mais necessária a análise dos dados gerados em estações de tratamento visando utilizá-los para projetos de melhorias operacionais, no sentido de economizar custos intrínsecos ao processo e que podem ser ajustados de modo a não comprometer a qualidade final do tratamento.
Sistemas de coleta de esgoto podem estar suscetíveis à entrada de chuva na rede, sendo a infiltração um item previsto em projetos de estações de tratamento, mas ainda assim impacta e altera a característica do efluente de entrada na estação. Na ETE Espinheiros, de responsabilidade da Companhia Águas de Joinville, um dos parâmetros alterados pelo aumento do volume de chuvas é o Fósforo, que é assimilado em parte pelas bactérias do lodo ativado e tem sua sedimentação forçada pela dosagem de Cloreto Férrico, atualmente realizada independente da alteração da concentração do Fósforo no efluente de entrada e de forma contínua, analisando-se apenas a concentração residual no efluente tratado, que deve estar abaixo de 4 mg/L de acordo com a Resolução CONSEMA 182/2021.

OBJETIVOS

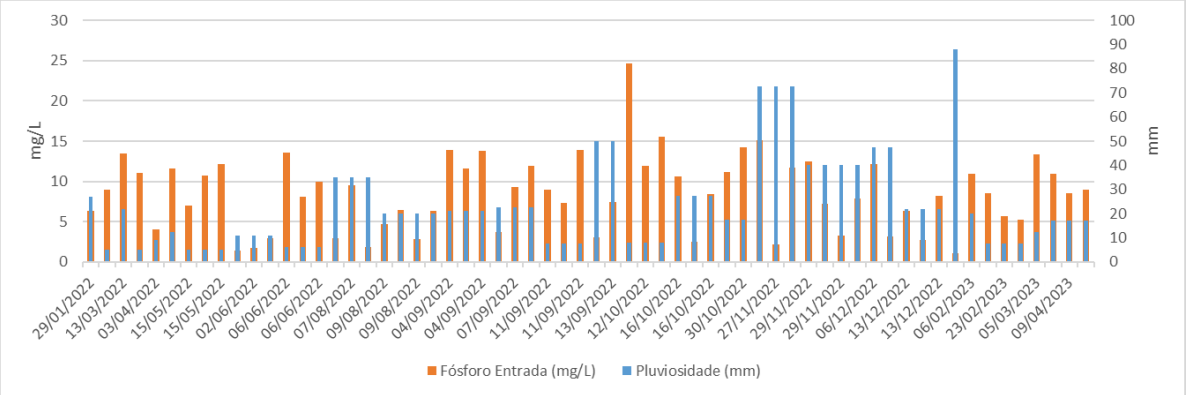
O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e validar a metodologia de alteração da dosagem de Cloreto Férrico nos reatores de acordo com a pluviosidade, de forma a não dosar mais do que o necessário. Os objetivos específicos são:

- Analisar se a metodologia aplicada continua garantindo concentração de fósforo no efluente tratado abaixo de 4 mg/L.
- Estimar a redução de consumo e de custo do produto químico com a metodologia aplicada.

METODOLOGIA

Para elaborar a metodologia proposta, foram analisados os dados de Fósforo, em mg/L, no ponto EE2 (efluente bruto de entrada) do período de Janeiro de 2022 a Abril de 2023, e comparados tais dados com os acumulados de pluviosidade, em mm, nas 24h anteriores às coletas das amostras, sendo este dado medido por pluviômetro e disponibilizado em sistema de telemetria, obtendo o gráfico da Figura 1.

Figura 1 - Fósforo no efluente de entrada e pluviosidade



Fonte: elaboração própria.

Categorizando os valores de fósforo na base de dados, chegou-se nas seguintes médias de pluviosidade:

- Para valores menores de 7 mg/L de fósforo, a média de fósforo no EE2 é igual a 3,94 mg/L quando a média de pluviosidade é 26,3 mm.
- Entre 7 mg/L e 10 mg/L de fósforo no EE2, a média de pluviosidade é 10,6 mm.
- Entre 10 mg/L e 15 mg/L de fósforo no EE2, a média de pluviosidade é 5,8 mm.
- Entre 15 mg/L e 20 mg/L de fósforo no EE2, a média de pluviosidade é 0,6 mm.
- Maior que 20 mg/L de fósforo no EE2, a média de pluviosidade é 0,5 mm.

Ainda, foi realizada uma análise estatística destes dados com o software R (R Core Team, 2023), interface RStudio, em que os dados foram organizados de forma que quando houve chuva igual ou maior a 5 mm o fator é 'S' (sim) e quando houve chuva menor que 5 mm o fator é 'N' (não). Os dados de saída do R para esta análise estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise estatística descritiva do fósforo de acordo com a pluviosidade

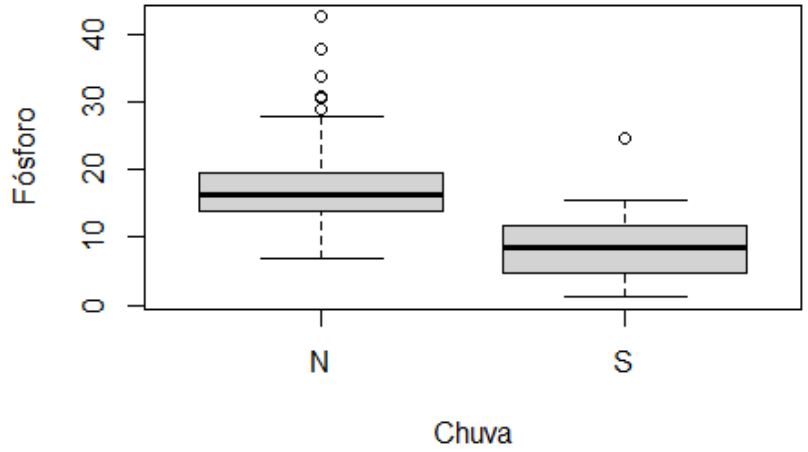
Chuva	Unidade	Média	Mediana	Desvio padrão
S (Sim)	mg/L de fósforo	8,510	8,530	4,557
N (Não)		17,012	16,240	5,110

Fonte: elaboração própria.

Observa-se que a média de fósforo no efluente bruto decai 50% quando há pluviosidade maior que 5 mm nas últimas 24 h à coleta da amostra.
O gráfico boxplot mostrado na Figura 2 demonstra todos os resultados, sendo que o traço preto grosso no meio de cada caixa representa a mediana do fósforo para cada condição. Observa-se uma variação maior de

resultados - outliers, sendo representados pelos círculos vazios - quando não há chuva (N) do que quando há chuva (S).

Figura 2 - Gráfico de distribuição do fósforo para cada condição de pluviosidade



Fonte: elaboração própria no software R, interface RStudio.

Também no software R foi aplicado o teste t de Student e o teste F para testar as médias dos dois grupos de valores (S e N), obtendo os valores de saída do software mostrados na Tabela 3, os quais validam a hipótese de que a diferença de médias entre os grupos é significativa. O nível de significância utilizado foi alfa = 5% e o grau de confiança 95%.

Tabela 3 - Teste de amostra independente

Parâmetros	T-test para duas amostras	F-test para comparar duas variações	Hipótese alternativa
t	11,833	-	verdadeira diferença entre grupos N e S não é igual a zero
F	-	1,2576	verdadeira proporção de variâncias não é igual a 1
p-valor	< 0,001	0,2919	
Intervalo de confiança a 95% (α=0,05)	7.088103-9.916883	0.820007-1.841292	

Fonte: elaboração própria a partir dos dados do software R, interface RStudio.

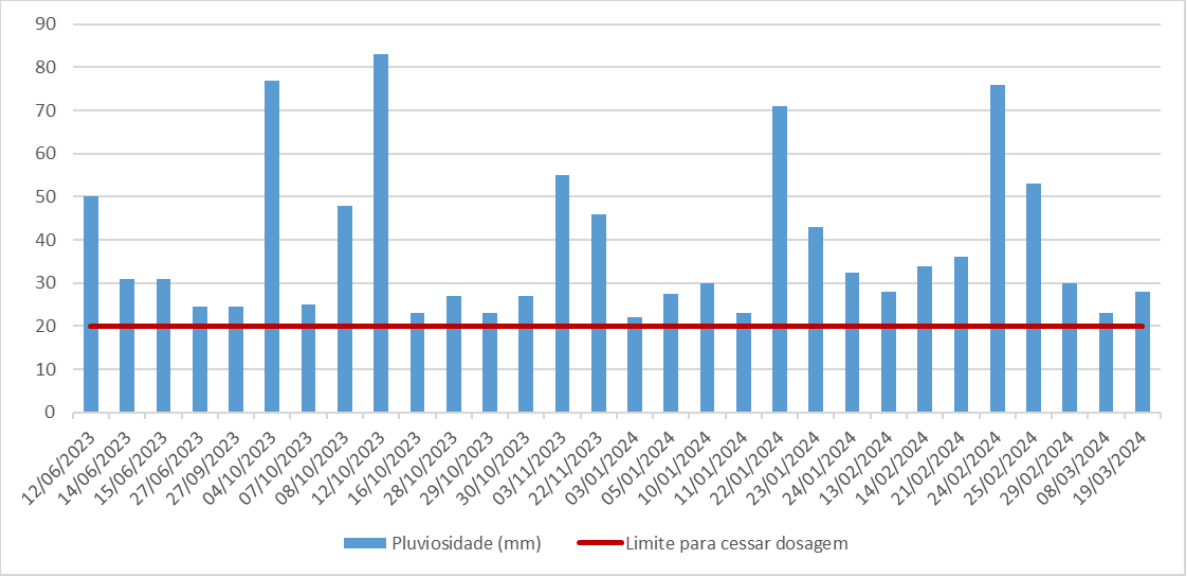
Portanto, pode-se inferir que concentrações normais de fósforo no efluente de entrada (EE2) na ETE Espinheiros são maiores de 15 mg/L quando há pluviosidade menor de 5mm, concentração superior à típica adotada para esgotos domésticos brutos de 7 mg/L. Para pluviosidade maior que 5mm, principalmente no período da madrugada (quando se tem menor volume de esgoto bruto e maior fator de diluição devido à chuva), a concentração de fósforo reduz na medida que o volume de chuva aumenta.
Então, propõe-se o seguinte no que tange à redução da dosagem de Cloreto Férrico:

- Não realizar a dosagem para pluviosidades maiores de 20 mm nas últimas 24 horas. Voltando a dosar assim que o acumulado de chuva for menor que 20 mm.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Os dados coletados da metodologia aplicada se referem ao período de Junho de 2023 a Março de 2024, em que se teve um total de 30 dias não contínuos com pluviosidade acima de 20 mm (conforme mostrado na Figura 3) e, portanto, não dosagem do coagulante Cloreto Férrico no sistema para precipitação do fósforo.

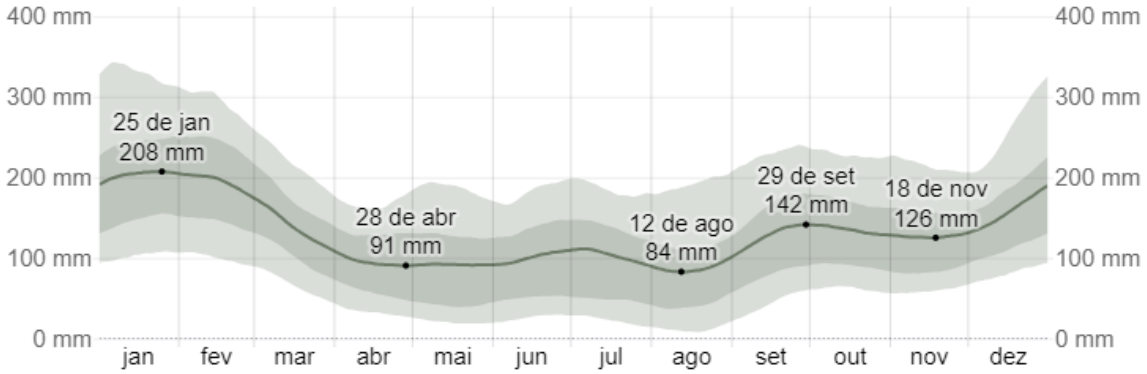
Figura 3 - Chuvas acima de 20 mm no período analisado



Fonte: elaboração própria.

Segundo dados do site WeatherSpark, a aplicação da metodologia abrangeu o período de maior precipitação histórica de chuva para a cidade de Joinville. A Figura 4 mostra a precipitação média (linha contínua) acumulada durante o período de 31 dias ao redor do dia em questão.

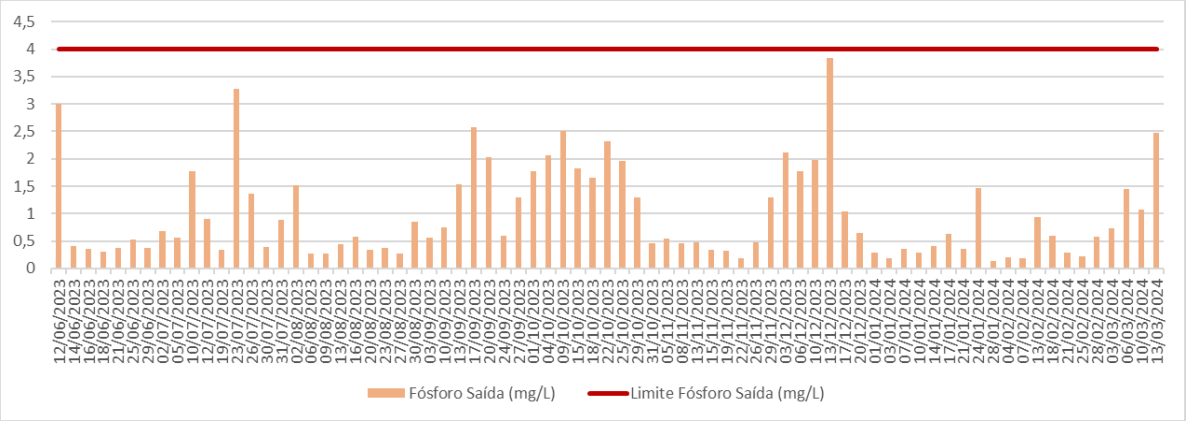
Figura 4 - Chuva mensal média em Joinville



Fonte: WeatherSpark, 2024.

No que tange à garantia de que a concentração de fósforo no efluente tratado fosse mantido abaixo de 4 mg/L, o cronograma de coletas operacionais foi mantido e o banco de dados analisado continuamente durante todo o período de aplicação da metodologia, para que esta pudesse ser validada. Os dados apresentados na Figura 5, que compreendem todo o período do teste e não somente os dias com chuvas maiores de 20 mm, mostram que conseguiu-se manter a concentração de fósforo no efluente tratado dentro do limite especificado pelo CONSEMA 182/2021 - abaixo de 4 mg/L - mesmo sem a dosagem de Cloreto Férrico, sugerindo que, em baixas concentrações de fósforo afluente, apenas a atividade biológica é necessária para capturar o fósforo, sendo removido do sistema através do descarte de lodo.

Figura 5 - Concentração de fósforo no efluente tratado no período de aplicação da metodologia



Fonte: elaboração própria.

A Tabela 4 compila os dados de consumo e custos economizados no período de aplicação da metodologia. O volume médio não dosado leva em consideração a média de consumo do Cloreto Férrico de cada mês, excetuando-se os dias de consumo zerado. O custo médio economizado leva em consideração o valor pago por kg do produto químico, determinado em contrato com a fornecedora, sendo multiplicado pela sua densidade - 1,4 kg/L - e pelo volume médio não dosado. Somando-se todo o custo médio economizado no período de aplicação da metodologia, tem-se o saldo total economizado.

Tabela 4 - Compilação de dados de consumo e custo do produto químico

Mês/ano	Soma dos dias sem dosagem	Volume médio não dosado (L)	Custo médio economizado (R$)	Saldo total economizado (R$)
jun/23	5	450	R$ 1.190,70	
set/23	3	225	R$ 425,25	
out/23	8	720	R$ 1.360,80	
nov/23	7	700	R$ 1.323,00	R$ 7.512,75
jan/24	7	644	R$ 1.217,16	
fev/24	7	861	R$ 1.627,29	
mar/24	3	195	R$ 368,55	

Fonte: elaboração própria.

CONCLUSÕES

Estações de tratamento de efluentes sanitários com sistemas por lodo ativado não são de simples operação, visto que o lodo ativado em si é um sistema vivo que sofre interferências em diversos aspectos, sendo um deles a flutuação de concentração dos nutrientes ofertados à microbiota pelo esgoto bruto. Neste aspecto, este trabalho conseguiu demonstrar que a análise dos dados históricos é imprescindível para se realizar uma nova abordagem de operação. A partir desta análise, entendeu-se o comportamento do fósforo total no efluente bruto em períodos de chuva e estiagem, ao qual foi possível elaborar uma estratégia mais adequada à dosagem do coagulante químico Cloreto Férrico para precipitação do nutriente e sua posterior remoção do sistema, obtendo uma economia de R$ 7.512,75 no período de 7 meses de aplicação da metodologia de teste.

A referida metodologia e seus resultados explicitados neste trabalho contribuem para a redução de custos e despesas, aumentando a eficiência no uso de recursos e processos empregados, um dos pilares do Mapa Estratégico da Companhia Águas de Joinville.

Para estudos futuros, sugere-se que a dosagem do produto químico seja restringida às demais faixas de pluviosidade descritas aqui, visto que este primeiro teste foi bastante conservador, limitando a dosagem apenas com alto acumulado de chuva.

REFERÊNCIAS

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Prentice Hall; 2002.

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 182, de 06 de agosto de 2021. Estado de Santa Catarina - Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável.

DERÍSIO, J.C. Introdução ao controle da poluição ambiental. 2ª ed. São Paulo: Signus Editora; 2000.

FRIEDLER, E.; PISANTY, E. *Effects of design flow and treatment level on construction and operation costs of municipal wastewater treatment plants and their implications on policy making*. Water Research, v. 40, n. 20, p. 3751–3758, 2006.

GERARDI, M. H. *Troubleshooting the Sequencing Batch Reactor*. New York, John Wiley & Sons, p. 143-158, 2003.

JENSEN, J.N. *A problem solving approach to aquatic chemistry*. New York, John Wiley & Sons, 585p, 2003.

ORHON, D.; ARTAN, N. *Modelling of activated sludge systems*. Technomic Publishing Co., 1994.

R Core Team (2023). R: *A Language and Environment for Statistical Computing*_. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.

SHAO, S.; MU, HL; YANG, FL; ZHANG, Y. Zhang; LI, JH. Aplicação da análise emergética à avaliação da sustentabilidade de estações de tratamento de águas residuais municipais. Sustentabilidade, 9 (1), 2017.

SANTOS, F. N. B. Análise comparativa dos custos operacionais de 44 estações de tratamento de esgoto na região sudeste do Brasil. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

VON SPERLING, M. Lodos Ativados. 3. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, p. 287-289, 2012.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. 2. ed. Revisada, 1996.

WEATHERSPARK. Clima e condições meteorológicas médias em Joinville no ano todo. Disponível em: <https://pt.weatherspark.com/y/30040/Clima-caracter%C3%ADstico-em-Joinville-Brasil-durante-o-ano>. Acesso em: 15/03/2024.