

Pós-tratamento de efluente de biorreator com membranas submersas por coagulação/floculação: remoção de cor, matéria orgânica e fósforo

Post-treatment of submerged membrane bioreactor effluent by coagulation/flocculation: color, organic matter, and phosphorus removal

Marina Victoretti Silva¹, Rodrigo Almeria Raggio¹ , Camila Arantes¹ , Eduardo Lucas Subtil^{1*} 

RESUMO

Biorreatores com membranas submersas (MBR) produzem efluente de elevada qualidade, porém, para algumas situações de reúso de água ou lançamento em corpos hídricos, ainda pode ser necessária a remoção adicional de colóides e fósforo. Neste estudo, foram avaliadas as eficiências de remoção de cor verdadeira, matéria orgânica e fósforo do efluente de sistema MBR, que tratava esgoto doméstico da moradia estudantil e do restaurante da Universidade São Paulo, por meio de método físico-químico (coagulação/floculação). Em todos os testes, observou-se eficiência de 17 a 35% para remoção de cor verdadeira, com menor remoção na presença do floculante. Por outro lado, não houve remoção de matéria orgânica medida como carbono orgânico dissolvido (COD), o que sugere que a baixa concentração de material particulado no permeado do MBR e as dosagens utilizadas não tenham permitido a formação de flocos que fossem capazes de remover tais compostos. A remoção de fósforo foi superior a 90% em todos os ensaios, resultando em um efluente com concentração residual entre 0,2 e 0,4 mgPL⁻¹, mesmo com a menor razão molar de metal do coagulante por concentração de fósforo. Os resultados mostram que a aplicação de coagulante em efluente de sistema MBR requer dosagens significativamente menores, em até três vezes, do que a aplicação direta no licor misto (biomassa suspensa no tanque aeróbio), sendo, portanto, uma estratégia atrativa para a redução dos custos relacionados com o uso de coagulantes para a remoção de fósforo e cor.

Palavras-chave: remoção de cor; biorreator com membrana; remoção de matéria orgânica; remoção de fósforo.

ABSTRACT

Submerged Membrane Bioreactors (SMBRs) produce high-quality effluents, however, for some situations of water reuse or discharge into water bodies, additional colloids and phosphorus removal may still be necessary. In this study, the removal efficiency of true color, organic matter, and total phosphorus of a treated sewage effluent by MBR process, that treated domestic sewage from the student housing and restaurant of the University of São Paulo, was evaluated through physical-chemical method (coagulation/flocculation). In all tests, an efficiency between 17 and 35% was observed for true color removal, with lower removal in the flocculant presence. However, there was no organic matter removal, measured as dissolved organic carbon (DOC), suggesting that the low concentration of particulate matter in the MBR permeate and the applied dosages used did not allow the formation of flocs capable of removing such compounds. Phosphorus removal was higher than 90% in all trials, resulting in an effluent with residual concentration between 0.2 and 0.4 mgPL⁻¹, even with the lowest coagulant metal molar ratio per phosphorus concentration. The results indicate that coagulant application in the MBR system effluent requires significantly lower dosages, up to three times, than the direct application in mixed liquor (suspended biomass in the aerobic tank), being, therefore, an attractive strategy to reduce costs related to the use of coagulants for phosphorus and color removal.

Keywords: color removal; membrane bioreactor; organic matter removal; phosphorus removal.

INTRODUÇÃO

As tecnologias disponíveis para o tratamento e a adequação das águas residuárias abrangem um grande número de opções, e os biorreatores com membranas submersas (MBR) são considerados uma tecnologia eficiente no tratamento de

esgotos sanitários, sobretudo quando há restrições legais para o lançamento de esgoto ou a necessidade de reúso de água (MELIN *et al.*, 2006). Os MBR aeróbios operam, usualmente, de forma semelhante ao processo de lodos ativados, porém o decantador secundário é substituído por um módulo de membranas,

¹Universidade Federal do ABC – Santo André (SP), Brasil

*Autor correspondente: eduardo.subtil@ufabc.edu.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - 456619/2014-3.

Recebido: 27/04/2021 - Aceito: 10/09/2021 - Reg. Abes: 20210110

geralmente de micro (MF) ou ultrafiltração (UF), sendo possível obter um consórcio microbiano altamente diversificado, que resulta em efluente de alta qualidade bem como menor demanda de área, até 40% menor quando comparado com um sistema de lodos ativados convencional (JUDD; JUDD, 2006; PARK; CHANG; LEE, 2015; PIERANGELI *et al.*, 2021). Além disso, as membranas promovem remoção elevada de organismos patogênicos, atingindo valores de remoção de 6 Log_s para coliformes termotolerantes (SUBTIL; HESPANHOL; MIERZWA, 2013).

Entretanto, embora o uso de MBR possibilite melhora significativa da qualidade do efluente tratado, alguns *designs* e práticas operacionais são necessários para favorecer a remoção de nutrientes, como a recirculação entre tanques anóxico e aeróbio para a remoção de nitrogênio (FLEISCHER *et al.*, 2005; KHAN *et al.*, 2019; MATSUBARA *et al.*, 2020; RAGIO; RODRIGUES; SUBTIL, 2021) e o uso de seletores anaeróbios para facilitar o crescimento de organismos acumuladores de fosfato no licor misto, para melhor remoção de fósforo (FLEISCHER *et al.*, 2005; KHAN *et al.*, 2019). Contudo, sobretudo para o fósforo, nem sempre é possível alcançar remoções por processos biológicos que atendam aos padrões de emissão ou reúso de água. Além disso, fazer essas adaptações em reatores já implantados para a remoção de fósforo pode ser impraticável em razão de questões de área e custos, sendo necessário um pós-tratamento para a disposição final do efluente ou o reúso de água.

Dessa forma, uma alternativa geralmente adotada para sistemas de MBR é a utilização de processos físico-químicos como a coagulação/floculação, dado seu elevado potencial de remoção de fósforo e cor residuais no efluente, além da flexibilidade do tratamento, que pode ser facilmente adaptado a unidades já existentes (BACCARIN *et al.*, 2013). Atualmente, os coagulantes mais utilizados em MBR são os sais de ferro e alumínio, que promovem a precipitação do fosfato (DAVIS, 2017; METCALF; EDDY, 2016) e que são aplicados diretamente no biorreator visando aproveitar o processo de separação por membranas para auxiliar na remoção dos poluentes. Todavia, apesar de alcançarem elevada remoção de fósforo (> 90%, com concentrações de fósforo inferiores a 1 mg.L⁻¹ no permeado) e serem capazes de mitigar o *fouling* nos períodos iniciais de operação, as dosagens necessárias para a adequada remoção desse nutriente podem ser excessivas (10 a 25 mg metal.L⁻¹) e causar *fouling* irreversível em longo prazo, reduzindo, portanto, a vida útil da membrana (GONÇALVES *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2011). Dessa forma, uma alternativa para evitar esse problema operacional é o uso da coagulação/floculação no pós-tratamento de MBR, evitando sua influência sobre o *fouling* e com potencial de reduzir significativamente a quantidade de coagulante, mas mantendo o benefício da remoção de fósforo e colóides.

Entretanto, o permeado produzido pelo sistema SMBR é praticamente isento de sólidos em suspensão (LEMOIS *et al.*, 2021; SUBTIL; HESPANHOL; MIERZWA, 2013) e possui compostos orgânicos dissolvidos de baixo peso molecular (CHON *et al.*, 2016), o que pode comprometer a remoção de cor verdadeira e fósforo pelo processo de coagulação/floculação. Isso porque a baixa concentração de partículas reduz as taxas de colisão responsáveis pela formação de flocos, com consequente redução dos efeitos dos mecanismos de floculação por varredura e adsorção (CHENG *et al.*, 2008; LIU *et al.* 2019; SHAMMAS, 2005). Para a remoção de fósforo com coagulantes metálicos (os mais comuns são cloreto férrico, FeCl₃ e sulfato de alumínio, Al₂(SO₄)₃), é preciso considerar que a coagulação/floculação irá agir mais diretamente sobre uma fração de fósforo particulada/coloidal, pela adsorção desses compostos aos flocos (JIANG; GRAHAM, 2008; TRINH; KANG, 2015), ou ação sobre frações de fósforo orgânico constituintes de matéria orgânica dissolvida, pela reação entre

grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas com o coagulante hidrolisado (GAO *et al.*, 2021). Além disso, há a possibilidade de remoção de fosfato pela formação de precipitados de AlPO₄ e FePO₄ em pH entre 5 e 7, e também pela formação de complexos metálicos insolúveis Me(PO₄)_x(OH)_{3-x}, resultantes da combinação dos hidróxidos metálicos com fosfatos no meio. O mecanismo predominante para a remoção dependerá, principalmente, das concentrações de coagulante e fósforo, da fração de fósforo predominante e do pH durante a coagulação/floculação (JIANG; GRAHAM, 2008; TRINH; KANG, 2015).

Para auxiliar o processo de coagulação/floculação e remoção de fósforo, também podem ser empregados polieletrólitos, substâncias responsáveis pelo aumento de material particulado e a produção de flocos de maiores dimensões. Diversas são as vantagens da utilização de polímeros como auxiliares no processo de coagulação/floculação para o tratamento de água, como: melhoria da qualidade do efluente tratado, redução do consumo de coagulante, possível redução dos gastos totais com produtos químicos e aumento da velocidade de sedimentação das partículas (BRATBY, 2016; SHAMMAS, 2005). Com a utilização do polímero aniônico no polimento do efluente, a velocidade de sedimentação das partículas pode ser aumentada entre cinco e dez vezes (FELICI, 2010). Zhang, Heung e Huang (2005) compararam o uso ou não de polímeros aniônicos após a aplicação de reagente de Fenton em lixiviado e observaram os efeitos benéficos para a sedimentação do lodo, com volumes até 37% menores que os iniciais com uso do coagulante e somente 28% menores sem eles, após 60 minutos de sedimentação. Outra vantagem possível é a otimização para a remoção e recuperação de fósforo do efluente, conforme mostrado por Zhou *et al.* (2008), pela combinação de ácido tânico com cloreto férrico — que resulta em maior velocidade de sedimentação dos flocos, menor concentração residual do coagulante metálico no efluente, maior remoção de fósforo do que só com cloreto férrico e menor concentração de cloreto férrico empregada. Özacar e Şengil (2003) também avaliaram a melhora da remoção de fósforo com combinação de coagulantes, avaliando sulfato de alumínio combinado com tanino e um polímero aniônico sintético (AN913), além de argila, e obtiveram maior remoção com a combinação de coagulantes, além de melhor sedimentabilidade dos flocos e redução do emprego de sulfato de alumínio em comparação a ensaios somente com o coagulante metálico.

Estudos sobre o uso de coagulantes em permeados de MBR são ainda escassos, sendo um exemplo o desenvolvido por Kim *et al.* (2008), que aplicaram coagulantes a base de alumínio para a remoção de matéria orgânica e ortofosfato. Entretanto, o uso de outros sais metálicos, como cloreto férrico, combinados com polieletrólitos é ainda necessário para a otimização do processo e a remoção adicional de compostos dissolvidos. Diante disso, este estudo teve por objetivo avaliar a eficiência de remoção de cor, matéria orgânica e fósforo total em efluente de SMBR submetido a pós-tratamento físico-químico sob diferentes concentrações de coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico), na presença ou ausência de polímero aniônico, em ensaios com *jar-test* seguido de filtração.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente utilizado

O efluente utilizado neste trabalho é oriundo de um sistema de tratamento piloto composto de tratamento preliminar com grade mecanizada e caixa de areia para a remoção de sólidos grosseiros, transferência a um tanque de equalização (1.000 L) e tratamento em um MBR aeróbio em escala piloto, o mesmo

usado por Subtil *et al.* (2019) e Moyano, Delforno e Subtil (2021). O efluente foi coletado do tanque de permeado desse reator.

O MBR possuía volume de 156 L e operou com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 6,8 h, tempo de retenção de sólidos de 41 dias e fluxo contínuo, entre 13 e 11 L.m².h. Ele foi mantido a temperatura ambiente e com controle de pH com solução de NaOH a 0,5 mol.L⁻¹, para permanecer entre 6,7 e 7,3. A aeração foi feita por meio de dois rotâmetros, um deles posicionado próximo às membranas para controle do *fouling*, com aeração contínua (15 L ar.min⁻¹) e o outro com aeração intermitente, para manter a concentração de oxigênio dissolvido no nível desejado. As membranas submersas usadas eram de placa plana e ultrafiltração (tamanho de poro: 0,1 µm) da SINAP[®]. Foram usadas 18, cada uma com área superficial de 0,1 m² (área superficial total: 1,8 m²).

Ensaio de coagulação/floculação

Em equipamento *jar-test*, foram realizados testes utilizando os sais metálicos cloreto férrico (FeCl₃) e sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃.16H₂O), dosados de soluções estoque de 10%, com e sem adição de polímero aniônico (poliacrilamida aniônica — 3249 Nalco Water), dosado de solução estoque de 0,1%, conforme mostrado na Tabela 1. A relação molar entre o metal e o fósforo total presente no efluente foi de 1:1, 2:1 e 3:1, conduzida com a finalidade de avaliar qual a dosagem mais adequada de coagulante para obter elevada eficiência na remoção de fósforo. Os testes foram realizados sem ajuste de pH.

Os ensaios foram conduzidos com 60 segundos de mistura rápida em gradiente de velocidade de 150 s⁻¹, 8 minutos em mistura lenta com gradiente de velocidade de 50 s⁻¹ — tempos e gradientes de velocidade definidos após revisão de literatura (ROSSINI; GARRIDO; GALLUZZO, 1999; SHAMMAS 2005). Depois desse procedimento, uma alíquota do efluente tratado passou pelo processo de filtração a vácuo em membrana de fibra de vidro com porosidade de 1,2 µm, e outra parte foi colocada em cone Imhoff para a sedimentação e quantificação do lodo formado. A alíquota filtrada foi analisada em termos de pH (pH metro de bancada) e cor verdadeira na escala Pt/Co, numa faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm, (fotômetro de bancada AquaColor, Policontrol), COD (Shimadzu, TOC-VCPH) (APHA, 2012) e fósforo, medido como fosfato pelo método do ácido ascórbico (ABNT, 1992). Os limites de quantificação para COD e para fósforo são, conforme a metodologia e os equipamentos empregados, de 0,15 e de 0,01 mg.L⁻¹, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente pós-biorreatores com membranas submersas

O efluente do biorreator de membranas foi caracterizado e o resultado encontra-se na Tabela 2. Com base nesses resultados, é possível observar uma

Tabela 1 - Condições experimentais dos testes.

Coagulante	FeCl ₃			Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O		
	1	2	3	1	2	3
Relação Metal/Fósforo	1	2	3	1	2	3
Dosagem coagulante (mg.L ⁻¹)	15	30	45	30	65	95
Polímero aniônico (mg.L ⁻¹)	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0

Fonte: Elaborado pelos autores, 2022.

concentração residual baixa principalmente de materiais suspensos (turbidez) e matéria orgânica no MBR, porém o efluente apresentava ainda elevada concentração de fósforo, conforme a faixa esperada para esgotos domésticos (VON SPERLING, 2014).

A turbidez apresentada mostra a grande eficiência do sistema de membranas para remover materiais suspensos do afluente, graças principalmente à retenção baseada no tamanho de poro e na camada de torta formada na superfície da membrana, sendo comum em MBR obterem-se permeados com menos de 0,7 UNT (YOON, 2015). A remoção de matéria orgânica atingiu valores esperados para COD (YOON, 2015) e a remoção de cor atingiu valores compatíveis com outro SMBR, que tratou o mesmo efluente em pesquisa anterior (SUBTIL *et al.*, 2013). A matéria orgânica remanescente, conforme os valores de COD, cor verdadeira e DQO, pode consistir em compostos orgânicos de baixo peso molecular, como alguns tipos de ácidos húmicos, sendo pequena a eficiência das membranas de ultrafiltração para sua remoção (MARAIS *et al.*, 2018).

Quanto ao fósforo, a configuração deste reator, com membranas submersas em um reator aeróbio, não possibilita elevada eficiência de remoção (YILMAZ *et al.*, 2020). Para a remoção de fósforo em MBR, são aplicadas outras configurações, como a combinação de membranas e reatores de batelada sequencial (BELLI *et al.*, 2012) ou a combinação com outras técnicas de tratamento, como coagulação/floculação, seja em um pré-tratamento (RAGIO *et al.*, 2020), seja em um pós-tratamento.

Alteração de pH e formação de lodo

Os resultados dos ensaios realizados para pH e volume de lodo estão expressos na Tabela 3. Os valores de pH mostram pequena ação dos coagulantes para alteração de pH, com redução de até 6,50 para o FeCl₃ e de até 6,60 para o Al₂(SO₄)₃, sendo o pH inicial do permeado 7,20. A alcalinidade residual do permeado do MBR pode ter evitado maior redução, que se manteve ainda numa faixa ótima para o efeito de varredura na coagulação/floculação (METCALF; EDDY, 2016; DAVIS, 2017). Quanto à aplicação do polímero, este aparentemente teve pouco ou nenhum efeito sobre o pH.

Durante os testes sem a dosagem de polímero, não houve residual de sólidos sedimentáveis nos cones Imhoff. Isso, porém, não significa que não tenha havido coagulação/floculação nos ensaios, uma vez que a análise não considera o lodo em suspensão ou flotado que pode resultar dos processos físico-químicos. Os flocos formados provavelmente não foram densos e pesados o bastante para sedimentar, o que pode ter ocorrido em razão da quantidade reduzida de material coloidal disponível no permeado do MBR, o que implica uma taxa de coagulação mais lenta (SHAMMAS, 2005). A adição do polímero pode ter

Tabela 2 - Características do efluente do biorreator de membranas submersas utilizado nos testes físico-químicos.

Variável	Afluente do MBR	Efluente do MBR
COD (mg.L ⁻¹)	Não medido	6,8 ± 2,4
DQO (mg.L ⁻¹)	440 ± 23	22 ± 8
Cor verdadeira (uC)	39,0 ± 0,1	9,4 ± 0,2
Fosfato (mgPL ⁻¹)	Não medido	4,6 ± 0,1
Fósforo Total (mgPL ⁻¹)	5,2 ± 1,0	4,9 ± 0,7
Turbidez (UNT)	253 ± 110	0,32 ± 0,1
pH	6,83 ± 0,15	7,20 ± 0,01

MBR: biorreator com membranas submersas; COD: carbono orgânico dissolvido; DQO: demanda química de oxigênio. Fonte: Elaborado pelos autores, 2022.

remediado esse problema, promovendo melhor agregação e sedimentação de flocos pela formação de complexos com os sais metálicos (SHAMMAS, 2005; ZHOU *et al.* 2008). Para os testes realizados com ele, foi possível observar que quanto maior a dosagem de coagulante maior a quantidade de lodo formado, e que o tratamento com cloreto férrico gerou quantidade superior de lodo do que o tratamento com sulfato de alumínio, porém os valores obtidos foram próximos (8 a 12 mL.L⁻¹ para FeCl₃ e 5 a 10 mL.L⁻¹ para Al₂(SO₄)₃).

Comparando-se os sais metálicos, outros trabalhos já apontam a possibilidade de se obter menor produção de lodo com um coagulante à base de alumínio comparado a outro com base em ferro, porém os resultados variam conforme o efluente e o coagulante aplicado, obtendo-se diferenças mais significativas na comparação do efeito de polímeros inorgânicos (AGUILAR *et al.*, 2002; JAYA PRAKASH *et al.*, 2007). Conforme os resultados, a aplicação do sulfato de alumínio para a remoção de fósforo e cor do efluente tratado do MBR torna-se interessante dos pontos de vista ambiental e econômico, uma vez que serão requeridos menos gastos para o transporte e a disposição final de lodo, além de se ter menor impacto ambiental sobre as áreas destinadas para descarte final em função do menor volume de lodo produzido no processo de tratamento.

O uso do polímero aniônico de fato influenciou a produção de lodo sedimentável, como esperado. O ocorrido neste trabalho segue o que foi apresentado por Zhou *et al.* (2008), em que o polímero usado (ácido tânico) formou um complexo com os íons de ferro do coagulante metálico usado, sendo uma consequência a maior e mais rápida sedimentabilidade do lodo.

Clarificação do efluente pelo processo de coagulação/floculação

Os resultados de COD apresentados na Figura 1 indicam que não há tendência de remoção de matéria orgânica dissolvida em função das dosagens de

coagulantes e polímeros utilizadas. Em alguns casos houve até mesmo pequeno aumento, mas que provavelmente relacionado às variações de COD da amostra de permeado do MBR (COD = 6,8 ± 2,4 mg.L⁻¹). Embora fosse esperado que a elevação da concentração dos coagulantes e do uso do polímero aumentasse a quantidade de partículas no meio, facilitando a coagulação/floculação e a remoção de COD (BRATBY, 2016; LIU *et al.* 2019; SHAMMAS, 2005; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010), os resultados sugerem que a concentração de coagulantes empregada não tenha sido suficiente para favorecer o processo de coagulação/floculação a tal ponto que fosse observada a remoção de matéria orgânica dissolvida.

De fato, o permeado do MBR apresentava baixa concentração/ausência de partículas suspensas e coloidais (turbidez = 0,32 UNT), o que resulta em poucas colisões entre partículas durante a coagulação/floculação e comprometimento da formação de flocos (BRATBY, 2016; CHENG *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2019; SHAMMAS, 2005). Além disso, a presença e predominância de matéria orgânica de baixo peso molecular (MOBPM) é característica do permeado de MBR que trata esgoto sanitário (AL-HALBOUNI *et al.*, 2008; CHON *et al.*, 2016; WANG; WU, 2009), ocorrendo até mesmo elevações de tais frações por degradação da matéria orgânica e/ou produção de compostos semelhantes a polissacarídeos (CHON *et al.*, 2016; WANG e WU, 2009). A coagulação é pouco efetiva na remoção de MOBPM, especialmente para peso molecular abaixo de 1 kDa, porém muito mais eficiente para a remoção de compostos coloidais e outros com peso molecular acima de 10 kDa (ZHAO *et al.*, 2014). Para a remoção de MOBPM com coagulantes, é preciso uma ação mais intensa de mecanismos como a adsorção e a floculação por varredura, porém essa ação depende de uma série de fatores no meio, como a carga das partículas envolvidas e a quantidade de colóides presente (BRATBY, 2016). As frações de matéria orgânica residuais em permeado de MBR são aquelas capazes de atravessar os poros da membrana, sendo comuns frações de matéria orgânica em permeado de MBR com peso molecular entre 460 e 990 Dalton (CHON *et al.*, 2016) e 150 e 408 Dalton (ZHANG *et al.*, 2018) ao se usarem membranas de UF (tamanho de poro entre 0,1 e 0,01 µm). No entanto, quando são usadas membranas de MF (tamanho de poro maior que 0,1 µm), compostos maiores conseguem atravessar e as frações orgânicas entre 10 e 100 kDa, ou mesmo maiores, estarão mais presentes no permeado (WANG; WU, 2009).

Para a remoção de cor verdadeira (Figura 1B), observou-se eficiência média de remoção de 30, 32 e 36% para as doses de 15, 30 e 45 mg.L⁻¹ de FeCl₃, respectivamente, e remoção de 26, 32 e 35% para as doses de 30, 65 e 95 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃.16H₂O, respectivamente, sendo observado aumento da eficiência com a elevação da dosagem do coagulante metálico. Com auxílio do polímero aniônico, as eficiências de remoção foram 27, 17 e 35% para as doses de 15, 30 e 45 mg.L⁻¹ de FeCl₃, respectivamente, e de 26, 28 e 28% para as doses de 30, 65 e 95 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃.16H₂O, indicando menor remoção dessa fração de poluentes na presença do floculante, porém não há diferença expressiva entre os valores (Figura 1).

A cor é um indicativo da presença de material orgânico coloidal e dissolvido no efluente. Pode ter grande influência no *fouling* em membranas, mas também passar por elas e compor o permeado, dependendo da massa e do tamanho molecular dos compostos, sendo alguns dos principais componentes ácidos húmicos e fúlvicos e seus derivados, além de compostos inorgânicos de origem variada (BOULESTREAU; MIEHE, 2010; PICHARDO-ROMERO *et al.*, 2020). A eficiência de remoção de ácidos húmicos tanto com cloreto férrico

Tabela 3 - Resultado dos ensaios de jar-test para alteração de pH e formação de lodo.

Coagulantes	Dosagem (mg.L ⁻¹)	Razão molar (metal.P ³⁺)	pH	Volume de lodo (mL.L ⁻¹)
FeCl ₃ - c/ polímero	0 (efluente)	0 (efluente)	7,20	0 (efluente)
	15	1	6,94	8
	30	2	6,85	9
	45	3	6,51	12
Al ₂ (SO ₄) ₃ - c/ polímero	0 (efluente)	0 (efluente)	7,20	0 (efluente)
	30	1	6,94	5
	65	2	6,74	8
	95	3	6,62	10
FeCl ₃ - s/ polímero	0 (efluente)	0 (efluente)	7,20	0 (efluente)
	15	1	6,92	0
	30	2	6,84	0
	45	3	6,50	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ - s/ polímero	0 (efluente)	0 (efluente)	7,20	0 (efluente)
	30	1	6,95	0
	65	2	6,72	0
	95	3	6,60	0

Fonte: Elaborado pelos autores, 2022.

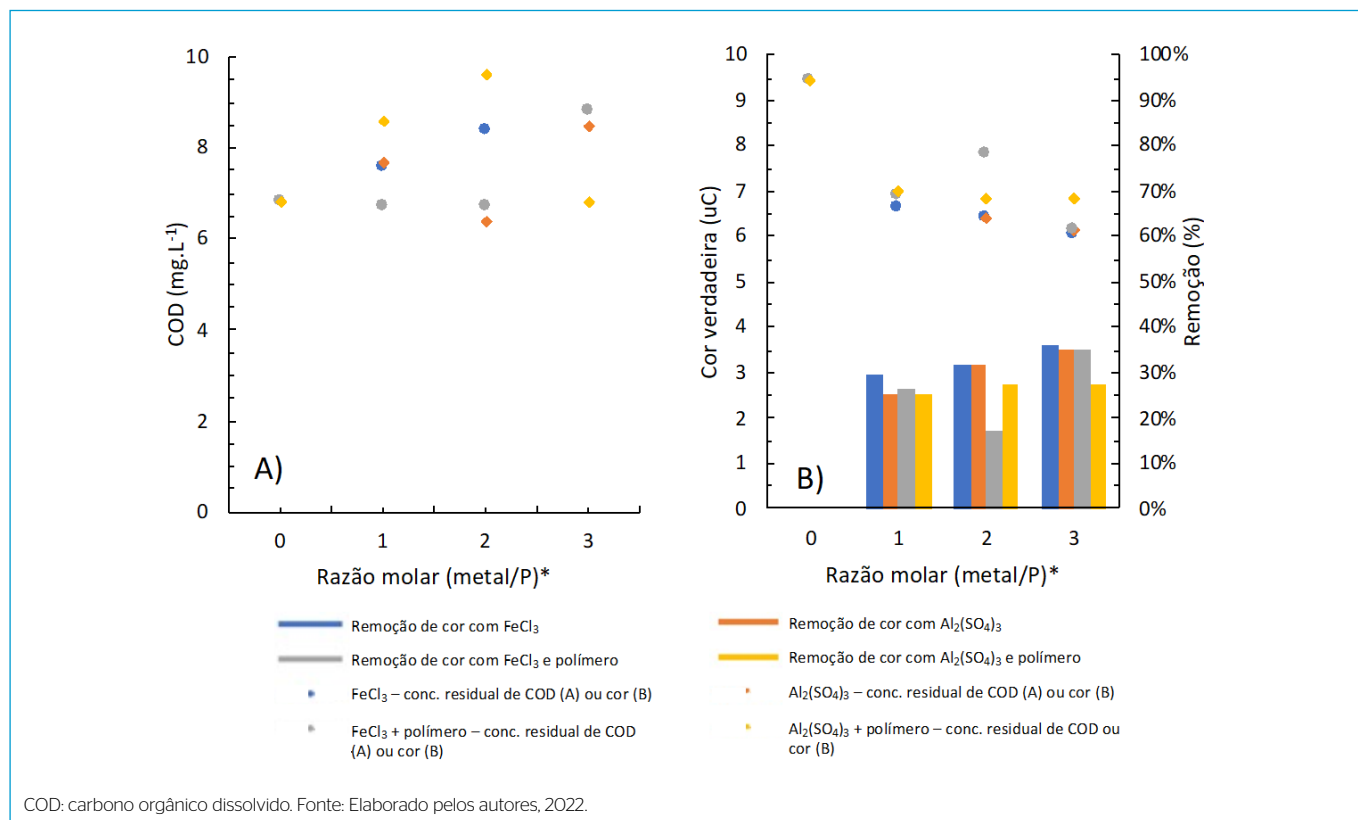


Figura 1 - Variação e remoção de carbono orgânico dissolvido (A) e de cor verdadeira (B) após ensaios de *jar test*. As razões molares 1, 2 e 3 correspondem às doses de 15, 30 e 45 mg.L⁻¹ de FeCl₃, respectivamente, e de 30, 65 e 95 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃, nessa ordem. Foram considerados valores médios e ± 1 desvio padrão em relação à média do permeado.

quanto com sulfato de alumínio já foi atestada, com remoções de aproximadamente 80% para doses acima de 30 mg.L⁻¹, ao se tratar solução de 50 mg.L⁻¹ de ácido húmicos (SUDOH *et al.*, 2015). Isso é atribuído à capacidade dos coagulantes metálicos para formar complexos com essas substâncias pela interação com ácidos carboxílicos em sua composição, além da floculação por varredura (MAARTENS; SWART; JACOBS, 1999; WANG *et al.*, 2010). Quanto à influência do polieletrólito usado na remoção de cor, é pouco provável sua ação sobre os ácidos húmicos, uma vez que ambos são aniônicos e a remoção desse ácido em águas é atribuída principalmente à neutralização de carga e não a ligações por pontes, como as feitas pelo polímero (BOLTO; GREGORY, 2007).

Diferentemente do observado para COD e cor, o uso de coagulantes teve grande efeito na remoção de fósforo (Figura 2), medido como fosfato e que, de acordo com a caracterização do efluente bruto, representa 94% do fósforo total da amostra bruta submetida a tratamento. Eficiências superiores a 90% de remoção de fósforo e a manutenção de valores de fósforo residual nas amostras tratadas, variando de 0,4 a 0,2 mg.L⁻¹, foram obtidas nos ensaios realizados. Maiores eficiências de remoção de fósforo foram observadas conforme se aumentou a dosagem de coagulante, independentemente do coagulante utilizado, porém a diferença ainda foi pequena (no máximo de 92 a 96% para as razões molares de 1:1 e 3:1 Al.P⁻¹ para sulfato de alumínio, com auxílio do floculante). Em função da elevada eficiência alcançada somente com os sais metálicos, não é possível concluir que a presença de floculante tenha impactado a eficiência de remoção de fósforo.

Os principais mecanismos de remoção de fósforo com coagulantes metálicos à base de Fe e Al foram mencionados na introdução. Para a faixa de pH obtida nos ensaios de *jar-test*, uma possibilidade é a reação entre os coagulantes

com o íon mono-hidrogenofosfato (HPO₄²⁻), uma das principais formas em que se encontra o fosfato no pH do permeado, de acordo com a modelagem realizada no *software* Visual MINTEQ, para a formação de precipitados como FePO₄ e AlPO₄ (DAVIS, 2017). Outros possíveis precipitados formados, de acordo com a modelagem no Visual MINTEQ, incluem minerais como a variscita (AlPO₄.2H₂O) e a strengita (FePO₄.2H₂O), mas também são mencionados na literatura complexos metálicos resultantes da combinação de hidróxidos de alumínio e ferro com fosfato, com a formulação: Me(PO₄)_x(OH)_{3-x} (JIANG; GRAHAM, 2008; TRINH; KANG, 2015). Tais reações também resultam na liberação de íons H⁺ no meio, com conseqüente redução de pH (DAVIS, 2017). Além delas, é importante considerar o efeito da adsorção do fosfato aos flocos formados pela combinação dos coagulantes com outras impurezas presentes no permeado, como material coloidal e os já mencionados ácidos húmicos, porém seriam necessárias mais análises para determinar qual foi o mecanismo de remoção de fósforo predominante. Apesar de os resultados de Zhou *et al.* (2008) indicarem os benefícios da combinação de coagulantes metálicos com polieletrólitos, aumentando a remoção de fósforo do efluente, neste trabalho as menores doses de coagulantes empregadas já foram o suficiente para uma grande remoção, e não foi observada melhora com a aplicação do polímero aniônico.

Mota e Von Sperling (2009) informaram que eficiências de 75% de remoção de fósforo são obtidas para razão molar Metal/P de 1,25 a 1,5:1 para o sulfato de alumínio e de 1,1 a 1,7:1 para o cloreto férrico. No presente estudo, com razão molar 1:1, foram obtidas eficiências superiores a 92%, demonstrando que uma menor dosagem de coagulante é suficiente para a obtenção de maiores eficiências de remoção de fósforo em relação aos valores de referência na literatura.

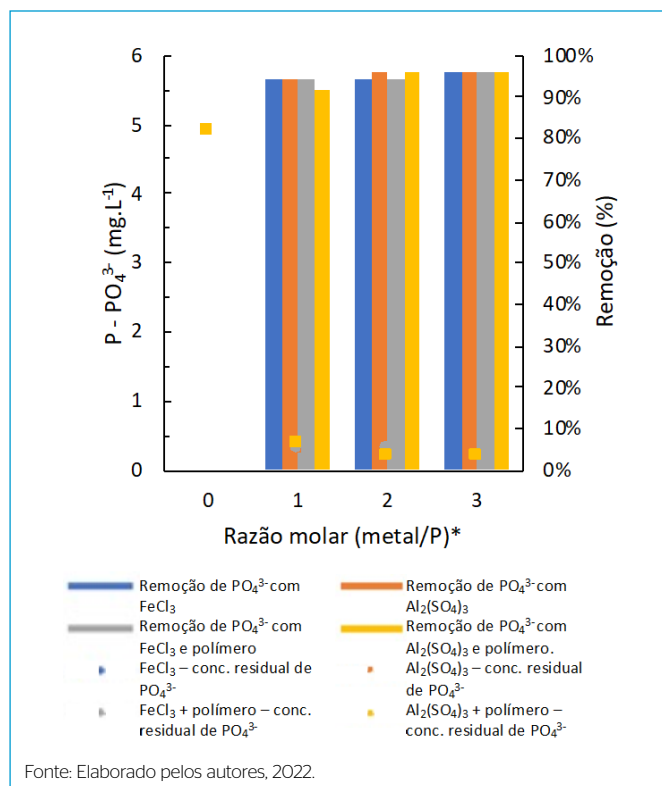


Figura 2 - Variação e remoção de fosfato ($P-PO_4^{3-}$) após ensaios de *jar-test*. As razões molares 1, 2 e 3 correspondem às doses de 15, 30 e 45 $mg.L^{-1}$ de $FeCl_3$, respectivamente, e de 30, 65 e 95 $mg.L^{-1}$ de $Al_2(SO_4)_3$, nessa ordem.

O efluente do biorreator com membranas apresenta baixos valores de turbidez, sólidos em suspensão, além de componentes coloidais e solúveis, ou seja, possui menos compostos que poderiam levar a maior consumo de coagulante para a remoção de fósforo. Dessa forma, a curva de fósforo remanescente obtida na amostra tratada, em função da razão molar de coagulante/fósforo empregada, permaneceu abaixo da curva teórica apresentada por Mota e Von Sperling (2009) para a dosagem de coagulante em sistema de lodos ativados antes do reator biológico e antes do decantador secundário — que, por sua vez, permanece abaixo da curva teórica para a dosagem de coagulante em sistema primário e terciário (Figura 3). Isso mostra que, para menores dosagens de coagulantes, é possível atingir menor concentração de fósforo residual na amostra tratada, provavelmente em função de baixas concentrações de substâncias que competem com o fósforo pelo coagulante (como sólidos em suspensão e coloidais, por exemplo).

Esses resultados também demonstram a vantagem do sistema de coagulação/floculação após o MBR baseado no consumo de coagulantes. Considerando-se as concentrações mínimas empregadas neste estudo (30 $mg Al_2(SO_4)_3.16H_2O.L^{-1}$ e 15 $mg FeCl_3.L^{-1}$), são necessários 0,03 $kg Al_2(SO_4)_3.16H_2O.m^{-3}$ de permeado e 0,015 $kg FeCl_3.m^{-3}$ de permeado para se aplicar a razão metal/P 1:1 no sistema, com remoções superiores a 90% e fósforo residual no efluente final entre 0,2 e 0,3 $mg.L^{-1}$. Levando-se em conta os valores apresentados por Mota e Von Sperling (2009), seriam necessários, no caso de aplicação no sistema secundário, doses de coagulantes duas a três vezes maiores para se obterem valores similares de fósforo no efluente final e doses ainda maiores para o outro sistema proposto, uma grande vantagem obtida com a configuração deste estudo. Todavia, é preciso levar em consideração o custo da implantação do sistema proposto, sendo necessária uma avaliação econômica mais detalhada para tornar evidente uma vantagem econômica.

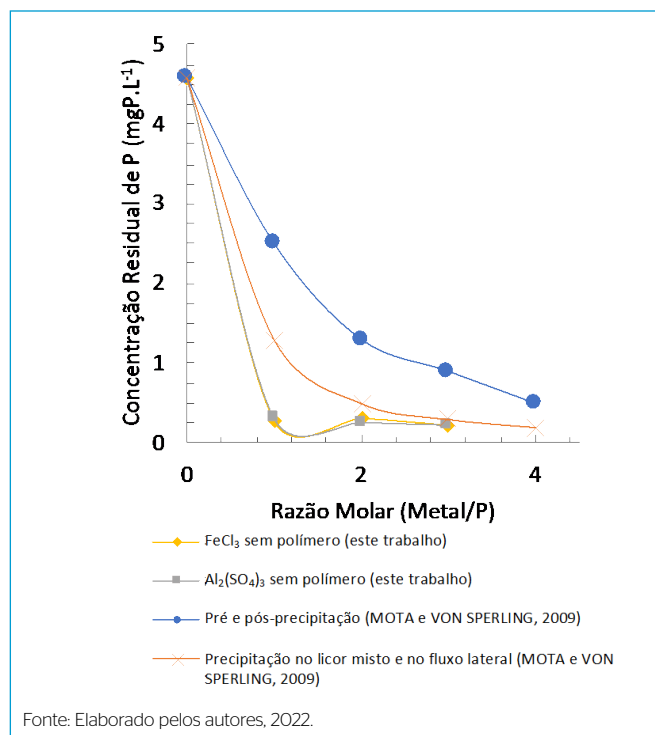


Figura 3 - Curva obtida para a concentração de fósforo residual em função da razão molar de metal/P de coagulante empregado, em relação às curvas teóricas apresentadas por Mota e Von Sperling (2009) para resultados de tratamento físico-químico no sistema primário (pré e pós-precipitação) e no sistema secundário (precipitação no licor misto e no fluxo lateral) de estações de tratamento de esgoto sanitário.

CONCLUSÃO

O pós-tratamento de efluente de MBR apresentou-se como uma opção eficiente para a remoção de fósforo, capaz de produzir um efluente com baixa concentração de fósforo com menores dosagens de coagulantes do que as outras estratégias adotadas no tratamento secundário e com aplicação direta no reator biológico. Por isso, para efluentes de sistemas com MBR, não parece ser atrativo utilizar razão molar superior de 1:1 de Metal/P, pois não houve aumento significativo na remoção de fósforo. Por outro lado, a remoção de cor é limitada e depende da quantidade de coagulante aplicado, e não foi observada remoção de compostos orgânicos dissolvidos. O uso do polímero associado aos coagulantes não influenciou a remoção de COD, cor e fósforo, mas pode ser uma estratégia importante para viabilizar a aplicação prática do processo físico-químico em função da formação de flocos e da possibilidade de remoção por sedimentação. Além disso, trabalhos futuros podem ser feitos com doses ainda menores de coagulante metálico em combinação com polímeros aniônicos para avaliar melhor a eficácia desse procedimento comparada à da aplicação de coagulantes metálicos somente.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

SILVA, M.V.: Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação. RAGIO, R.A.: Curadoria de Dados, Análise Formal. ARANTES, C.A.: Análise Formal, Curadoria de Dados. SUBTIL, E.L.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Investigação.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 12772*: água - determinação de fósforo. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- AGUILAR, M.I. *et al.* Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Research*, v. 36, n. 11, p. 2910 - 2919, 2002.
- AL-HALBOUNI, D. *et al.* Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena. *Water Research*, v. 42, n. 6 - 7, p. 1475 - 1488, 2008.
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
- BACCARIN, L.I.P. *et al.* Pós-tratamento físico-químico de efluente sanitário para remoção de fósforo com sais inorgânicos. *Revista de Biologia e Ciência da Terra*, v. 13, p. 39 - 49, 2013.
- BELLI, T.J. *et al.* Biorreator à membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando à remoção de nutrientes. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 143 - 154, 2012.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, v. 41, n. 11, p. 2301 - 2324, 2007.
- BOULESTREAU, M.; MIEHE, U. *State of the art of the effect of coagulation and ozonation on membrane fouling*. Berlin: Wasser Berlin, 2010.
- BRATBY, J. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. London, UK: IWA Publishing, 2016.
- CHENG, W.P. *et al.* A study on the removal of organic substances from low-turbidity and low-alkalinity water with metal-polysilicate coagulants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 312, n. 2 - 3, p. 238 - 244, 2008.
- CHON, K. *et al.* Performance assessment of a submerged membrane bioreactor using a novel microbial consortium. *Bioresource Technology*, v. 210, p. 2 - 10, 2016.
- DAVIS, M. *Tratamento de águas para abastecimento e residuárias - princípios e práticas*. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Elsevier Brasil, 2017.
- FELICI, E.M. *Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos*. [s.l.] Universidade Estadual de Londrina, 2010.
- FLEISCHER, E.J. *et al.* Evaluation of membrane bioreactor process capabilities to meet stringent effluent nutrient discharge requirements. *Water Environment Research*, v. 77, n. 2, p. 162 - 178, 2005.
- GAO, S.X. *et al.* Molecular insight into the variation of dissolved organic phosphorus in a wastewater treatment plant. *Water Research*, v. 203, n. may, p. 117529, 2021.
- GONÇALVES, J. *et al.* Effect of aluminum sulfate and cationic polymer addition in single-stage submerged membrane bioreactors (SMBRs): orthophosphate removal and sludge filterability improvement. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, n. june, p. 1 - 22, 2019.
- JAYA PRAKASH, K. *et al.* Post-treatment of UASB reactor effluent by coagulation and flocculation process. *Environmental Progress*, v. 26, n. 2, p. 164 - 168, jul. 2007.
- JIANG, J.Q.; GRAHAM, N.J.D. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - a review. *Water SA*, v. 24, n. 3, p. 237 - 244, 1998.
- JUDD, S.; JUDD, C. *The MBR Book*. 1. ed. London: Elsevier, 2006.
- KHAN, S.J. *et al.* Evaluation of treatment performance of a full-scale membrane bioreactor (MBR) plant from unsteady to steady state condition. *Journal of Water Process Engineering*, v. 30, p. 100379, ago. 2019.
- KIM, J.; DENG, Q.; BENJAMIN, M.M. Simultaneous removal of phosphorus and foulants in a hybrid coagulation/membrane filtration system. *Water Research*, v. 42, n. 8 - 9, p. 2017 - 2024, 2008.
- LEMOS, H.G. *et al.* Assessment of mixed matrix membranes (MMMs) incorporated with graphene oxide (GO) for co-treatment of wastewater and landfill leachate (LFL) in a membrane bioreactor (MBR). *Chemical Engineering Journal*, n. september, p. 131772, ago. 2021.
- LIU, Z. *et al.* Enhanced coagulation of low-turbidity micro-polluted surface water: properties and optimization. *Journal of Environmental Management*, v. 233, p. 739 - 747, 2019.
- MAARTENS, A.; SWART, P.; JACOBS, E.P. Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, v. 163, n. 1, p. 51 - 62, 1999.
- MARAIS, S.S. *et al.* Comparison of natural organic matter removal by ultrafiltration, granular activated carbon filtration and full-scale conventional water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6282 - 6289, out. 2018.
- MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 159, n. 2, p. 189 - 197, 2010.
- MATSUBARA, M.E. *et al.* Amoxicillin removal by pre-denitrification membrane bioreactor (A/O-MBR): performance evaluation, degradation by-products, and antibiotic resistant bacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 192, p. 110258, 1 abr. 2020.
- MELIN, T. *et al.* Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 187, n. 1 - 3, p. 271 - 282, 2006.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. 6. ed. Porto Alegre, RS: McGraw-Hill, 2016.
- MOTA, F.S.B.; VON SPERLING, M. *Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção*. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: ABES, 2009.
- MOYANO, A.J.S.; DELFORNO, T.P.; SUBTIL, E.L. Simultaneous nitrification-denitrification (SND) using a thermoplastic gel as support: pollutants removal and microbial community in a pilot-scale biofilm membrane bioreactor. *Environmental Technology*, 2021.
- ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Enhancing phosphate removal from wastewater by using polyelectrolytes and clay injection. *Journal of Hazardous Materials*, v. 100, n. 1 - 3, p. 131 - 146, 2003.
- PARK, H.; CHANG, I.; LEE, K. *Principles of membrane bioreactors for wastewater treatment waste activated sludge*. 1. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015.

- PICHARDO-ROMERO, D. *et al.* Current advances in biofouling mitigation in membranes for water treatment: an overview. *Processes*, v. 8, n. 2, p. 1 - 22, 2020.
- PIERANGELI, G.M.F. *et al.* Pollutant removal, electricity generation and microbial community in an electrochemical membrane bioreactor during co-treatment of sewage and landfill leachate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, p. 106205, out. 2021.
- RAGIO, R.A. *et al.* Pre-coagulation assisted ultrafiltration membrane process for anaerobic effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104066, out. 2020.
- RAGIO, R.A.; RODRIGUES, P.S.; SUBTIL, E.L. Start-up of a membrane bio-electrochemical reactor: technology for wastewater treatment and energy generation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 38, n. 3, p. 461 - 470, 28 set. 2021.
- ROSSINI, M.; GARRIDO, J.G.; GALLUZZO, M. Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*, v. 33, n. 8, p. 1817 - 1826, 1999.
- SHAMMAS, N.K. Coagulation and flocculation physicochemical treatment processes. In: Wang, L.K.; HUNG, Y.T.; NAZIH, K. *Shammas physicochemical treatment processes*. 1. ed. Totowa, NJ: Humana Press, 2005. v. 3, p. 103 - 139.
- SUBTIL, E.L. *et al.* Pilot-scale investigation on the feasibility of simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a continuous flow single-stage membrane bioreactor. *Journal of Water Process Engineering*, v. 32, n. october, p. 100995, 2019.
- SUBTIL, E.L.; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J.C. Submerged Membrane Bioreactor (sMBR): a promising alternative to wastewater treatment for water reuse. *Ambiente e Agua - an Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 8, n. 3, p. 17 - 35, 20 dez. 2013.
- SUDOH, R. *et al.* Removal of dissolved humic acid from water by coagulation method using polyaluminum chloride (PAC) with calcium carbonate as neutralizer and coagulant aid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 770 - 774, jun. 2015.
- TRINH, T.K.; KANG, L.S. Coagulation of phosphorus: effects of Al(III) species (Al a, Al b, and Al c). *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n. 2, p. 485 - 492, 9 jan. 2015.
- VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 4. ed. Belo Horizonte, MG: Editora UFMG, 2014.
- WANG, J. *et al.* Effect of aggregate characteristics under different coagulation mechanisms on microfiltration membrane fouling. *Desalination*, v. 258, n. 1 - 3, p. 19 - 27, 2010.
- WANG, Z.; WU, Z. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 2 - 3, p. 396 - 402, 2009.
- YANG, X.L. *et al.* Characterizing membrane foulants in MBR with addition of polyferric chloride to enhance phosphorus removal. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 20, p. 9490 - 9496, 2011.
- YILMAZ, F. *et al.* Potential of aerobic membrane bioreactor for recycling and reuse of domestic wastewater for irrigation. *Environmental Earth Sciences*, v. 79, n. 11, p. 1 - 11, 2020.
- YOON, S.H. *Membrane Bioreactor processes: principles and applications*. 1. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015.
- ZHANG, H.; HEUNG, J.C.; HUANG, C.P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, n. 1 - 3, p. 166 - 174, 2005.
- ZHANG, D. *et al.* Fate and behavior of dissolved organic matter in a submerged anoxic-aerobic membrane bioreactor (MBR). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 5, p. 4289 - 4302, 2018.
- ZHAO, X. *et al.* Increase of microbial growth potential in municipal secondary effluent by coagulation. *Chemosphere*, v. 109, p. 14 - 19, 2014.
- ZHOU, Y. *et al.* Enhanced coagulation of ferric chloride aided by tannic acid for phosphorus removal from wastewater. *Chemosphere*, v. 72, n. 2, p. 290 - 298, 2008.