

BRUNO MORENO RAMOS DA SILVA

**USO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO
DE FÓSFORO EM TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE DE
SUINOCULTURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S586u
2022
Silva, Bruno Moreno Ramos da, 1990-
Uso de lodo de estação de tratamento de água para remoção
de fósforo em tratamento terciário de efluente de suinocultura /
Bruno Moreno Ramos da Silva. – Viçosa, MG, 2022.
1 tese eletrônica (176 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Civil, 2022.

Referências bibliográficas: f. 120-128.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.509>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Lodo residual. 2. Águas residuais - Purificação - Processo
de lodo ativado. 3. Sulfato de alumínio. 4. Fósforo. I. Bastos,
Rafael Kopschitz Xavier, 1958-. II. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD 22. ed. 628.38

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552

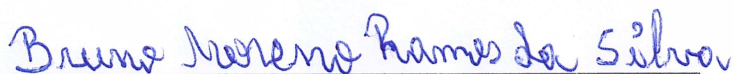
BRUNO MORENO RAMOS DA SILVA

**USO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO
DE FÓSFORO EM TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE DE
SUINOCULTURA**

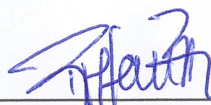
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 1 de junho de 2022.

Assentimento:



Bruno Moreno Ramos da Silva
Autor



Rafael Kopschitz Xavier Bastos
Orientador

AGRADECIMENTOS

À Luzinete Maria Ramos da Silva, pelo exemplo de força e dedicação pela família.

À Maria Luzinete Ramos da Silva, por todo apoio e incentivos durante toda vida.

À Universidade Federal de Viçosa, por todas as oportunidades oferecidas ao longo de toda a trajetória.

Ao meu Professor – Orientador Rafael Kopschitz Xavier Bastos pelas oportunidades concedidas, pela excelente orientação oferecida durante o desenvolvimento do presente trabalho e pela amizade ao longo desses oito anos de parceria.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos concedida.

À Vivian Ane Lopes Cabral pelo auxílio no planejamento da etapa de recuperação de coagulante e da digestão das amostras para análises de espectrometria de absorção atômica.

Ao grande amigo e ex-estagiário Thiago José Dias Godinho por todo auxílio com as etapas iniciais do laboratório.

Ao Sr. Janderson Badim Bepler por todo auxílio com as atividades laboratoriais, pelo transporte para coleta de efluente e para entrega/retirada de amostras no Departamento de Solos, pelo auxílio nas compras de reagentes e materiais e muitas risadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA).

Ao Guilherme Mateus Bousada por todo auxílio com as atividades laboratoriais relacionadas ao projeto e pelas produtivas conversas científicas.

Ao Sr. Gustavo Amorim pelo auxílio com a coleta de lodo, na montagem do decantador secundário de bancada e do coletor para o efluente de suinocultura, pelo transporte para as coletas do efluente e por todos os ensinamentos sobre tubos e conexões.

Ao Sr. Antônio Carlos Alves Pinto, do Departamento de Solos da UFV, por todo auxílio, paciência e boa vontade na realização das análises de espectrometria de absorção atômica.

Aos estagiários do LCQA, com quem dividi bons momentos no laboratório.

Ao grande amigo Caik Oliveira de Miranda pelo auxílio com as análises de metais e pelas produtivas discussões científicas de sempre, além de ser o anfitrião para encontro dos amigos.

À Divisão de Água e Esgoto (DAG-UFV) e seu chefe, João Pimenta, por ceder o espaço para realização dos experimentos e disponibilizar os servidores para as coletas de efluente e transporte de material.

Aos operadores da ETA UFV: Carlos, Cícero, Cláudio, Daniel, Eduardo, Emerson, Gilson, Gustavo, Luís e Vanderlei pela amizade e por todo auxílio durante essa etapa.

Ao técnico da UEPE em Suinocultura Fernando Cotta Almeida, pelas informações sobre a granja e pela recepção durante as coletas do efluente.

Aos amigos da salinha da pós-graduação Ágata, Bárbara Porto, Luana Alves, Paula Laranja, Lucas Tótola e Luiza Vital.

À amiga Rafaela, pelos bons diálogos desde a Termodinâmica até o fim dessa jornada.

Ao grande amigo Rafael Diniz Marques e seu orientador Ricardo Campos, do Departamento de Ecologia, pelo empréstimo do banho-maria para execução das análises de sólidos totais.

Ao amigo Phelipe Oliveira, pela companhia e amizade no período de isolamento.

À amiga Sofia Pimenta de Oliveira por todo apoio, carinho e companhia desde o início desse projeto.

Aos amigos Mateus Amorim, Luana Reis, Luiza Rochael, Rafael Gama, Saymon Lana, Naíla e Mateus Fernandes pela convivência e bons momentos de *happy hour*.

Ao amigo Alan, pela companhia diária e boas risadas nesse período.

À Ana Claudia Nogueira da Silva, pelo carinho e companheirismo e por todo apoio para a conclusão desse projeto.

À técnica Priscila, ao pessoal do LESA e ao amigo Rafael Gama pelo auxílio com as análises de carbono orgânico total.

Ao professor José Ivo, pelo auxílio com material, com o planejamento dos experimentos e pelo auxílio com a análise preliminar dos dados.

Ao Joanito, pelo auxílio com o transporte do efluente nas dependências da DAG-UFV.

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

“Quem elegeu a busca não pode recusar a travessia.”
(Alfredo Bosi)

RESUMO

SILVA, Bruno Moreno Ramos da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2022. **Uso de lodo de estação de tratamento de água para remoção de fósforo em tratamento terciário de efluente de suinocultura.** Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de três reagentes de alumínio (sulfato de alumínio, coagulante recuperado e lodo de estação de tratamento de água (ETA)) na remoção de fósforo de efluente secundário de suinocultura. Os resultados foram obtidos por meio de ensaios em escala de bancada (*Jar test*). Em um experimento preliminar, foram definidas as condições de mistura (gradiente de velocidade = 100 s^{-1} e tempo de mistura = 5 minutos) para produção do coagulante recuperado a partir da adição de ácido sulfúrico ao lodo de ETA. A seguir, foi avaliada a influência do pH após a adição do reagente de alumínio e da dose de alumínio (expressa pela razão molar alumínio/fósforo – Al/P) sobre o desempenho dos reagentes testados. O pH não influenciou o desempenho do lodo de ETA e apresentou efeito fraco sobre a remoção de fósforo pelo coagulante recuperado e pelo sulfato de alumínio, sendo observada maior eficiência de remoção em pH = 5,0. Para todos os reagentes de alumínio, foi observada maior eficiência de remoção de fósforo quanto maior a dose aplicada, mais especificamente, com a dose Al/P = 3. Com o coagulante recuperado obteve-se eficiência de remoção de fósforo (99%) tão elevada quanto com o sulfato de alumínio (99%), porém, as eficiências de remoção de sólidos suspensos totais (SST) e de demanda química de oxigênio (DQO) foram menores com o coagulante recuperado (42% e 50%, respectivamente) do que com o sulfato de alumínio (60% e 59%, respectivamente). Entre as espécies de fósforo presentes no efluente secundário de suinocultura, foi obtida maior eficiência de remoção de fósforo reativo, comparativamente à remoção de fósforo orgânico em todos os ensaios. Na sequência, foi avaliada a influência do gradiente de velocidade e do tempo nas etapas de mistura rápida e floculação sobre o desempenho dos reagentes de alumínio. O uso do menor tempo (10 s) e menor gradiente de mistura (200 s^{-1}), além de menor gradiente de floculação (30 s^{-1}) resultou em maior eficiência de remoção de fósforo e de SST para todos os reagentes de alumínio. O gradiente de floculação foi o fator que mais afetou o desempenho dos reagentes de alumínio, principalmente na remoção de

SST com o lodo de ETA e com o coagulante recuperado. O tempo de floculação afetou a remoção de fósforo e de SST com o coagulante recuperado e com o lodo de ETA, enquanto que o desempenho do sulfato de alumínio não aumentou com o aumento do tempo de floculação. O ajuste das condições de mistura e floculação resultou em melhoria de desempenho de todos os reagentes de alumínio, sendo obtidas, com a dose Al/P = 1, eficiências de remoção similares às obtidas com a dose Al/P = 2 no primeiro experimento. Com tempo de floculação de 15 minutos, o coagulante recuperado apresentou desempenho similar ao do sulfato de alumínio em termos de remoção de fósforo e SST, enquanto que com o lodo de ETA as eficiências obtidas foram bem inferiores.

Palavras-chave: Lodo de ETA. Coagulante recuperado. Sulfato de alumínio. Efluente de suinocultura. Fósforo.

ABSTRACT

SILVA, Bruno Moreno Ramos da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2022. **Use of water treatment sludge for phosphorus removal in tertiary treatment of piggery wastewater.** Adviser: Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

The objective of this work was to evaluate the performance of three aluminum reagents (alum, recovered coagulant and water treatment sludge (WTS)) for phosphorus removal from piggery secondary wastewater. The results were obtained from bench scale tests (Jar test). In a preliminary experiment, the mixing conditions (velocity gradient = 100 s^{-1} and mixing time = 5 minutes) for the production of the recovered coagulant from the addition of sulfuric acid to the WTS were determined. Secondly, the influence of both the pH after the addition of the aluminum reagent and the aluminum dose (expressed by the aluminum/phosphorus (Al/P) molar ratio) on the performance of the tested reagents was evaluated. The pH did not influence the performance of the WTS and had a weak effect on phosphorus removal by both the recovered coagulant and alum. Higher removal efficiency was observed at pH = 5.0. For all aluminum reagents, the higher the applied dose, the higher phosphorus removal efficiency, more specifically with the dose of Al/P = 3. With the recovered coagulant, phosphorus removal efficiency (99%) was as high as that with alum (99%); however, the total suspended solids (TSS) and chemical oxygen demand (COD) removal efficiencies were lower with the recovered coagulant (42% and 50%, respectively) than those with alum (60% and 59%, respectively). Among the phosphorus species present in the piggery secondary wastewater, a higher removal efficiency of reactive phosphorus was obtained compared to organic phosphorus removal in all tests. In a following experiment, the influence of the velocity gradient and time in the rapid mixing and flocculation steps on the performance of the aluminum reagents was evaluated. The use of shorter mixing time (10 s) and lower mixing gradient (200 s^{-1}), in addition to a lower flocculation gradient (30 s^{-1}), resulted in higher phosphorus and TSS removal efficiencies for all aluminum reagents. The flocculation gradient was the factor that most affected the performance of aluminum reagents, mainly in the removal of TSS with the WTS and the recovered coagulant. Flocculation time affected phosphorus and TSS removal with the recovered coagulant and WTS, while alum performance did not increase with increasing flocculation time. The adjustment of the mixing and

flocculation conditions resulted in greater performance of all aluminum reagents. The removal efficiencies obtained with the Al/P dose = 2 in the first experiment were obtained with the Al/P dose = 1 used in the second experiment. Using a flocculation time of 15 minutes, the recovered coagulant presented a performance similar to that with alum in terms of phosphorus and TSS removal, while with the WTS the efficiencies obtained were much lower.

Keywords: Water treatment sludge. Recovered coagulant. Alum. Piggery wastewater. Phosphorus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio (25° C)	39
Figura 2. Principais espécies de fósforo presentes em efluentes domésticos a) ortofosfatos b) polifosfatos c) fósforo orgânico	41
Figura 3. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio e do fosfato de alumínio (25°C).....	44
Figura 4. Decantador convencional - ETA UFV	62
Figura 5. Coleta do lodo da ETA UFV com mangueira, sifão e reservatório	63
Figura 6. Estação de tratamento de efluentes da UEPE em Suinocultura UFV - unidades de tratamento e detalhe do ponto de coleta de amostras.....	64
Figura 7. Reservatório utilizado para coleta do efluente secundário de suinocultura (a) e decantador de bancada (b, c).....	64
Figura 8. Lodo de ETA bruto (à esquerda) e após o ajuste para a concentração de sólidos de 2,0% (direita).....	68
Figura 9. Ensaio de jarros para recuperação de coagulantes: amostras de lodo de ETA após a adição de ácido sulfúrico (esquerda), durante a separação de fases (centro) e após a separação de fases (direita).....	68
Figura 10. Representação esquemática das etapas do estudo	75
Figura 11. Estimativas da concentração de sólidos suspensos totais (SST) no coagulante recuperado em função do tempo de mistura e do gradiente de velocidade	81
Figura 12. Estimativas da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no coagulante recuperado em função do gradiente de velocidade	82
Figura 13. Estimativas da concentração de fósforo total (P) no coagulante recuperado em função do tempo de mistura	83
Figura 14. Ilustração gráfica do modelo de estimativa de remoção de fósforo total do efluente de suinocultura com uso de lodo de ETA em função da dose molar (Al/P).87	
Figura 15. Ilustração gráfica do modelo de estimativa de remoção de fósforo total do efluente de suinocultura com uso de coagulante recuperado em função do pH de mistura e da dose molar (Al/P).....	90
Figura 16. Ilustração gráfica do modelo de estimativa de remoção de fósforo total do efluente de suinocultura com uso de sulfato de alumínio em função do pH de mistura e da dose molar (Al/P).....	93

Figura 17. Ensaio de tratabilidade do Experimento I. Efluente secundário de suinocultura (acima), durante a reação com os reagentes de alumínio (centro) e após a separação de fases (abaixo). SA = sulfato de alumínio; CR = coagulante recuperado; LE = lodo de ETA	96
Figura 18. Aspecto das membranas da análise de SST após ensaio de tratabilidade do Experimento I. SA = sulfato de alumínio; CR = coagulante recuperado; LE = lodo de ETA	96
Figura 19. Diagrama de solubilidade do fosfato de alumínio e do hidróxido de alumínio e domínio experimental do Experimento I	98
Figura 20. Ensaio preliminares para determinação da correção de pH no efluente de suinocultura para cada reagente de alumínio. Sulfato de alumínio (esquerda), lodo de ETA (centro) e coagulante recuperado (direita)	99
Figura 21. Sedimentação zonal com os reagentes de alumínio. SA = sulfato de alumínio; CR = coagulante recuperado; LE = lodo de ETA. Linha pontilhada = interface entre a manta de sólidos e o efluente final clarificado	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos efluentes de suinocultura de diferentes graus de diluição	22
Tabela 2. Matriz do delineamento para o Experimento preliminar	69
Tabela 3. Matriz do delineamento para o Experimento I	72
Tabela 4. Matriz do delineamento para o Experimento II	73
Tabela 5. Características do lodo (bruto) da ETA UFV	76
Tabela 6. Características do efluente secundário (decantado) de suinocultura utilizado no Experimento I	85
Tabela 7. Queda de pH do efluente de suinocultura após a dosagem do reagente de alumínio	99
Tabela 8. Características do efluente secundário (decantado) de suinocultura utilizado no Experimento II	104
Tabela 9. Coeficientes (codificados) significativos dos modelos para remoção de fósforo, SST e DQO com aplicação de sulfato de alumínio.....	105
Tabela 10. Coeficientes (codificados) significativos dos modelos para remoção de fósforo, SST e DQO com aplicação do coagulante recuperado.....	107
Tabela 11. Coeficientes (codificados) significativos dos modelos para remoção de fósforo, SST e DQO com aplicação de lodo de ETA	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Caracterização do problema	19
1.2	Hipótese	21
1.3	Objetivos	21
1.3.1	Objetivo geral	21
1.3.2	Objetivos específicos	21
2	REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1	Caracterização de efluentes de suinocultura	22
2.2	Níveis e processos de tratamento empregados para efluentes de suinocultura	23
2.2.1	Tratamento preliminar	23
2.2.2	Tratamento primário	23
2.2.3	Tratamento secundário	23
2.2.4	Tratamento terciário	26
2.3	Precipitação química	26
2.3.1	Caracterização do tratamento por precipitação química	26
2.3.1.1	Mistura rápida	27
2.3.1.2	Floculação	27
2.3.1.3	Sedimentação	27
2.3.2	Cinética da precipitação química	28
2.3.2.1	Nucleação	28
2.3.2.2	Crescimento do cristal	28
2.3.2.3	Aglomeração e amadurecimento dos sólidos	29
2.3.3	Termodinâmica da precipitação química	30
2.3.3.1	Equilíbrio termodinâmico	30
2.3.3.2	Potencial químico e atividade	31
2.3.3.3	Equilíbrio químico e constante de equilíbrio	34
2.3.3.4	Equilíbrio de solubilidade	36
2.3.4	Diagrama pC-pH e equilíbrio de solubilidade do hidróxido de alumínio	37
2.3.5	Precipitação de fósforo	40
2.3.5.1	Química do fósforo	40
2.3.5.2	Diagrama de solubilidade do fosfato de alumínio	42
2.3.5.3	Mecanismos de remoção e variáveis que influenciam o desempenho da precipitação química de fósforo	44
2.4	Tratamento de água e geração de lodo	49

2.4.1	Características do lodo.....	50
2.4.1.1	Concentração de sólidos	50
2.4.1.2	Massa específica	50
2.4.1.3	Tamanho das partículas	51
2.4.1.4	Resistência específica	51
2.4.1.5	Compressibilidade	51
2.4.2	Tratamento do lodo de ETA	51
2.4.3	Uso do lodo de ETA no tratamento de efluentes.....	53
2.4.4	Recuperação de coagulantes e reúso no tratamento de efluentes.....	57
3	MATERIAL E MÉTODOS	62
3.1	ETA UFV.....	62
3.2	Coleta, armazenamento e caracterização das amostras de lodo da ETA UFV	62
3.3	Coleta, armazenamento e caracterização do efluente de suinocultura.....	63
3.4	Métodos analíticos	64
3.4.1	pH.....	64
3.4.2	Alcalinidade	65
3.4.3	Concentração de sólidos	65
3.4.4	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	65
3.4.5	Fósforo.....	65
3.4.5.1	Fósforo reativo ($P_{reativo}$).....	66
3.4.5.2	Fósforo hidrolisável.....	66
3.4.5.3	Fósforo total (P_{total}).....	66
3.4.5.4	Fósforo orgânico (P_{org}).....	66
3.4.5.5	Carbono orgânico total (COT)	67
3.4.6	Metais	67
3.4.6.1	Fase sólida (lodo de ETA)	67
3.4.6.2	Fase líquida (coagulante recuperado).....	67
3.5	Experimento preliminar - Recuperação de coagulante	67
3.5.1	Avaliação da influência do gradiente de velocidade e tempo de mistura sobre a recuperação de coagulante.....	67
3.5.2	Avaliação da qualidade do coagulante recuperado.....	69
3.6	Experimentos para avaliação da tratabilidade do efluente secundário de suinocultura	70
3.6.1	Experimento I - Avaliação da influência da dose do reagente de alumínio e do pH sobre a remoção de fósforo.....	71
3.6.2	Experimento II - Avaliação da influência das condições de mistura e floculação sobre a remoção de fósforo.....	73

3.7	Análises estatísticas	74
3.8	Fluxograma das etapas de desenvolvimento do estudo.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1	Experimento preliminar	76
4.1.1	Caracterização do lodo da ETA UFV	76
4.1.2	Avaliação da influência das condições de mistura sobre a recuperação de coagulante	78
4.1.2.1	<i>Sólidos suspensos totais (SST).....</i>	80
4.1.2.2	<i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	81
4.1.2.3	<i>Fósforo total</i>	82
4.1.3	Qualidade final do coagulante recuperado	83
4.2	Experimento I.....	85
4.2.1	Características do efluente secundário de suinocultura.....	85
4.2.2	Desempenho dos reagentes de alumínio no tratamento do efluente secundário de suinocultura	86
4.2.2.1	<i>Lodo de ETA.....</i>	86
4.2.2.2	<i>Coagulante recuperado</i>	90
4.2.2.3	<i>Sulfato de alumínio</i>	92
4.2.3	Avaliação comparativa dos reagentes de alumínio	95
4.3	Experimento II.....	104
4.3.1	Características do efluente de suinocultura.....	104
4.3.2	Condições iniciais do experimento e forma de apresentação dos resultados	104
4.3.3	Efeitos das condições de mistura e floculação sobre o desempenho dos reagentes de alumínio	105
4.3.3.1	<i>Sulfato de alumínio</i>	105
4.3.3.2	<i>Coagulante recuperado</i>	106
4.3.3.3	<i>Lodo de ETA.....</i>	108
4.3.4	Comparação dos efeitos das condições de mistura e floculação sobre o desempenho dos reagentes de alumínio	110
5	CONCLUSÕES	115
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
7	REFERÊNCIAS.....	120
APÊNDICE A – DADOS BRUTOS DOS EXPERIMENTOS.....		129
	Experimento preliminar	129
	Experimento I.....	130

Lodo de ETA.....	130
Coagulante recuperado.....	131
Sulfato de alumínio.....	132
Experimento II.....	133
Sulfato de alumínio.....	133
Coagulante recuperado.....	134
Lodo de ETA.....	135
APÊNDICE B - ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	136
Experimento preliminar.....	136
Alumínio.....	136
Ferro.....	137
SST.....	138
DQO.....	139
Fósforo.....	142
Experimento I.....	144
Lodo de ETA.....	144
<i>Fósforo total</i>	145
<i>Fósforo reativo</i>	147
DQO.....	149
Coagulante recuperado.....	150
<i>Fósforo total</i>	150
<i>Fósforo reativo</i>	152
<i>Fósforo orgânico</i>	154
DQO.....	155
SST.....	156
Sulfato de alumínio.....	157
<i>Fósforo total</i>	157
<i>Fósforo reativo</i>	159
<i>Fósforo orgânico</i>	161
DQO.....	163
SST.....	165
Experimento II.....	167
Sulfato de alumínio.....	167
<i>Fósforo</i>	167
SST.....	168
DQO.....	169
Coagulante recuperado.....	170
<i>Fósforo</i>	170

SST	171
DQO	172
Lodo de ETA.....	173
<i>Fósforo</i>	173
SST	174
DQO	175

1 INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização do problema

Efluentes de suinocultura são resíduos líquidos com elevadas concentrações de sólidos, matéria orgânica e nutrientes. Mesmo após o tratamento secundário, esses efluentes ainda possuem elevada concentração de poluentes, sendo necessária uma etapa terciária de tratamento para a remoção de nutrientes e, ou matéria orgânica. A remoção de fósforo é de particular importância, pois o lançamento de efluentes impacta as características do corpo receptor, geralmente, causando prejuízo aos usos previstos. A legislação brasileira não impõe limites de concentração de fósforo em efluente para o lançamento, no entanto, as condições de lançamento devem ser tais que, após a mistura com o corpo receptor, não ultrapasse os limites da classe do corpo receptor (CONAMA, 2005).

Para a remoção de fósforo de efluentes de suinocultura, geralmente são empregados processos como lagoas (de lemnáceas ou aguapés) ou precipitação química, sendo que esta última apresenta vantagens como elevada eficiência e flexibilidade. No entanto, devido às elevadas doses de sais metálicos empregadas, o tratamento por precipitação química pode representar elevado custo operacional para as estações de tratamento de efluentes (ETE). O uso de agentes precipitantes de baixo custo, portanto, é bastante atrativo de forma a viabilizar o emprego dessa técnica.

Os agentes precipitantes mais comumente empregados no tratamento de efluentes por precipitação química são sais de alumínio ou ferro, os mesmos que são empregados no processo de coagulação em diferentes técnicas de tratamento de água para abastecimento para consumo.

O tratamento de água para abastecimento público pode ser realizado por diferentes tecnologias, sendo que o tratamento convencional ou em ciclo completo é um dos mais comumente empregados no país. No Brasil, há mais de 6.000 estações de tratamento de água (ETA), sendo que em muitas são empregados processos em que ocorre geração de resíduos. Em ETA convencionais, o principal resíduo sólido gerado é o lodo de decantador. Em grande parte das estações do país, no entanto, não é dada a destinação ambientalmente adequada a esse material. Segundo dados do IBGE (2010), dos 2.098 municípios que empregavam processos de tratamento de água com geração de lodo, cerca de 70% destinavam esse resíduo a um rio, 22% a

um terreno, apenas 4% destinavam o material a um aterro e em somente 2% se realizava algum tipo de aproveitamento. Dados mais recentes do IBGE (2020) mostram que a situação não melhorou muito nos últimos dez anos: 56% dos municípios com geração de lodo destinam o lodo a rios, 13% destinavam a um terreno, 23% a aterros sanitários e em 7% era realizado o aproveitamento do lodo.

A composição do lodo de ETA depende, fundamentalmente, dos produtos químicos aplicados na etapa de coagulação e das características da água bruta como matéria orgânica, concentração de sólidos, nutrientes e microrganismos. O lançamento desse resíduo em corpos d'água pode gerar diversos impactos ambientais, sendo requerido tratamento antes da disposição final, o que representa custo elevado para as estações de tratamento. Portanto, o emprego de técnicas para redução do volume de lodo a ser tratado/disposto ou aproveitado pode reduzir os custos operacionais das ETA. Entre as opções de aproveitamento do lodo de ETA, destacam-se o uso direto (sem condicionamento prévio) como adsorvente ou para a recuperação de coagulantes, devido à elevada concentração de metais (alumínio e, ou ferro) em sua composição, que foram adicionados no processo de coagulação da água bruta. A recuperação de coagulantes é atrativa por ser um processo simples e eficaz, envolvendo a adição de um agente químico (ácido ou base) e alteração do pH do lodo de ETA, a mistura e separação das fases líquida (coagulante recuperado) e sólida (lodo final a ser tratado ou disposto).

O gerenciamento do lodo de ETA envolve o tratamento, o transporte e a disposição final do resíduo. Nesse sentido, o uso benéfico do lodo de ETA ou do coagulante recuperado promove economia de recursos para o tratamento e disposição final do lodo. Apesar do processo de recuperação de coagulante resultar na produção de um lodo residual ácido, esse lodo é mais facilmente desaguado e apresenta menor volume para ser tratado (incluindo a neutralização da acidez), transportado e disposto (FULTON, 1974). A consideração da redução de custos com o gerenciamento do lodo é de particular importância para avaliação da viabilidade econômica da substituição de sais metálicos comerciais pelo lodo de ETA (sem condicionamento ou na forma de coagulante recuperado) no tratamento de águas residuárias (KEELEY *et al.*, 2016).

O lodo de ETA ou o coagulante recuperado podem ser utilizados no tratamento terciário de águas residuárias por precipitação química para remoção de fósforo, matéria orgânica e sólidos, havendo relatos na literatura de experiências de sucesso

com o tratamento de efluentes domésticos. O uso do lodo de ETA ou coagulante recuperado no tratamento de efluentes de suinocultura pode possibilitar a obtenção de elevada remoção de poluentes e, concomitantemente, o aproveitamento de materiais presentes no lodo, reduzindo os volumes a serem tratados ou dispostos, evitando o lançamento de poluentes em corpos d'água e reduzindo os custos operacionais da ETE.

Entre os fatores que influenciam na remoção de fósforo por precipitação química, o pH e a dose de reagente são os de maior importância, controlando tanto a eficiência quanto os mecanismos de remoção. Além disso, devido às diferentes características apresentadas pelo lodo de ETA, coagulante recuperado e sulfato de alumínio e aos mecanismos predominantes para cada um destes reagentes, as condições de mistura e floculação devem ser ajustadas de forma a se obter o melhor desempenho na remoção de fósforo (WANG *et al.*, 2005; SZABÓ *et al.*, 2008; KEELEY *et al.*, 2016).

Neste trabalho, foi avaliada a remoção de fósforo de efluentes de suinocultura com uso de lodo de ETA e de coagulante recuperado, comparativamente ao sulfato de alumínio comercial.

1.2 Hipótese

O uso do lodo de ETA, ou do coagulante recuperado do lodo de ETA, para remoção de fósforo de efluentes de suinocultura resulta em eficiência comparável à obtida com sulfato de alumínio comercial.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho do lodo de ETA e do coagulante recuperado para remoção de fósforo de efluente de suinocultura comparativamente ao sulfato de alumínio comercial.

1.3.2 Objetivos específicos

Para cada um dos reagentes de alumínio utilizados, avaliar a influência:

- do pH e dose sobre a eficiência de remoção de fósforo;
- do tempo e gradiente de velocidade nas etapas de mistura rápida e floculação sobre a eficiência de remoção de fósforo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Caracterização de efluentes de suinocultura

A suinocultura é uma atividade de grande importância econômica para o país. Segundo dados da Associação Brasileira dos Criadores de Suínos (ABCS) em 2015 o setor gerou R\$ 62,576 bilhões, ou seja, cerca de 3,5% do PIB brasileiro daquele ano (ABCS, 2016). No Brasil, segundo dados da Pesquisa da Pecuária Municipal (PPM) (IBGE, 2016), havia quase 40.000.000 de cabeças de suínos em território nacional, pouco mais de 5.100.000 cabeças em Minas Gerais e quase 1.900.000 cabeças na Zona da Mata.

A criação de suínos é uma atividade com elevada produção de efluentes líquidos, podendo gerar problemas de poluição ambiental. A quantidade e características dos efluentes gerados dependerão da fase de desenvolvimento dos animais, fatores zootécnicos (tamanho, sexo, raça e atividade), ambientais (temperatura, umidade), dietéticos (digestibilidade, conteúdo de fibra e proteína), tipos de bebedouros instalados e sistema de limpeza e manejo empregados (DARTORA, PERDOMO e TUMELERO, 1998). Na Tabela 1 são apresentadas características usuais de efluentes de suinocultura para diferentes graus de diluição.

Tabela 1. Características dos efluentes de suinocultura de diferentes graus de diluição

Grau de diluição	Teor de sólidos (%)	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	N (mg N L ⁻¹)	P (mg P L ⁻¹)
Concentrado	5-6	44.000	4.900	2.100
Semi-concentrado	4-5	33.000	4.400	1.800
Semi-diluído	3-4	27.000	3.700	1.350
Diluído	2-3	21.000	3.100	1.000
Muito diluído	< 2	15.000	2.600	610

Adaptado de DARTORA, PERDOMO e TUMELERO (1998); DBO = demanda bioquímica de oxigênio; N = nitrogênio; P = fósforo

Esses efluentes são caracterizados pelos elevados valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e altas concentrações de nutrientes quando comparados a efluentes domésticos. Segundo von Sperling (2017), valores típicos de DBO,

nitrogênio total e fósforo total (P_{total}) em efluente doméstico bruto são 300 mg L^{-1} , 45 mg L^{-1} e $7,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

2.2 Níveis e processos de tratamento empregados para efluentes de suinocultura

Considerando as características dos efluentes de suinocultura apresentados no item anterior, torna-se evidente a necessidade de tratamento desses efluentes de forma a evitar impactos ambientais negativos (depleção do oxigênio dissolvido em corpos hídricos naturais e, ou eutrofização, devido ao lançamento de elevadas cargas de nitrogênio e fósforo) (COUTURE, 1988), bem como atender à legislação vigente relativa ao lançamento de efluentes e às características do corpo receptor.

Os níveis de tratamento de efluentes são definidos com base nos poluentes removidos em cada etapa. Nos itens a seguir será apresentada uma breve descrição dos processos usualmente empregados no tratamento de efluentes de suinocultura, nos diferentes níveis de tratamento.

2.2.1 Tratamento preliminar

O tratamento preliminar visa a remoção de sólidos grosseiros, areia e gordura. São utilizados, principalmente, desarenadores para remoção de areia e grades ou peneiras para remoção de sólidos grosseiros. As peneiras rotativas, além de apresentarem elevada eficiência de separação sólido-líquido, geram um subproduto (sólido) com elevado valor agrônômico (KUNZ, MIELE e STEINMETZ, 2009).

2.2.2 Tratamento primário

O objetivo do tratamento primário é a remoção de sólidos suspensos totais (SST), no entanto, ocorre também uma remoção considerável de DBO, pois uma fração dos sólidos removidos é matéria orgânica. Nesta etapa pode ser utilizado um decantador primário, porém, devido às técnicas usualmente empregadas para o tratamento secundário de efluentes de suinocultura (lagoa anaeróbia ou biodigestor), a unidade/etapa pode muitas vezes ser dispensada.

2.2.3 Tratamento secundário

No tratamento secundário são empregados, em geral, processos biológicos para a remoção de matéria orgânica. Podem ser empregados processos anaeróbios e, ou

aeróbios para a estabilização da matéria orgânica; no entanto, considerando os elevados valores de DBO usualmente presentes em efluentes de suinocultura, o emprego de uma etapa anaeróbia é quase mandatório, de forma a reduzir a área dos sistemas aeróbios de pós-tratamento e, ou os custos de aeração de unidades mecanizadas.

A degradação anaeróbia da matéria orgânica é realizada por um grupo diverso de microrganismos e ocorre em quatro etapas: (i) hidrólise; (ii) acidogênese; (iii) acetogênese e (iv) metanogênese. Na etapa de hidrólise, compostos orgânicos complexos (carboidratos, lipídios e proteínas) são convertidos a monômeros mais simples (açúcares, ácidos graxos e aminoácidos). Bactérias fermentativas convertem os monômeros (formados na etapa de hidrólise) em ácidos orgânicos voláteis na etapa de acidogênese e posteriormente em acetato durante a etapa de acetogênese. Durante as três primeiras etapas não há remoção de matéria orgânica, apenas conversão das formas mais complexas para as formas mais simples. Na última etapa, a metanogênese, *arqueas* metanogênicas convertem os produtos das etapas anteriores em gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄) (von SPERLING, 2016).

O biodigestor (tipo lagoa coberta) é uma das tecnologias de tratamento mais empregadas para o tratamento de efluentes de suinocultura (KUNZ, MIELE e STEINMETZ, 2009) e permite a agregação de valor com o uso do gás para a produção de energia (KUNZ, HIGARASHI e OLIVEIRA, 2005).

As lagoas anaeróbias também são frequentemente empregadas para o tratamento de efluentes de suinocultura (KUNZ, HIGARASHI e OLIVEIRA, 2005) e outros efluentes com elevados valores de DBO. Esse sistema é dimensionado com profundidade elevada e para aplicação de alta carga orgânica volumétrica, garantindo assim as condições anaeróbias do sistema, um fator essencial para eficiência do tratamento (von SPERLING, 2002). O tempo de detenção empregado deve ser suficiente para a reprodução das bactérias anaeróbias, que crescem em taxas bem mais lentas quando comparadas às bactérias de sistemas aeróbios. O desempenho do sistema é fortemente afetado pela temperatura e pela manutenção de valores de pH mais próximos à neutralidade, que permite a ocorrência de todas as etapas necessárias para a degradação da matéria orgânica (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) (von SPERLING, 2016).

Porém, os sistemas anaeróbios são apenas soluções parciais para o tratamento de efluentes de suinocultura, pois removem apenas uma fração da matéria orgânica e apresentam remoção limitada de nutrientes (nitrogênio e fósforo) (KUNZ, MIELE e STEINMETZ, 2009). As lagoas anaeróbias, por exemplo, apresentam eficiências usualmente na faixa de 50 a 70% de remoção de DBO (von SPERLING, 2002), sendo necessário complementar a remoção de matéria orgânica com um sistema de tratamento aeróbio como lagoas facultativas ou lagoas aeradas, entre outros.

A degradação aeróbia da matéria orgânica carbonácea envolve a estabilização desta (conversão a produtos inertes como gás carbônico e água), com consumo de oxigênio e liberação de energia. Os principais agentes responsáveis pela degradação da matéria orgânica carbonácea nos efluentes são as bactérias heterotróficas aeróbias e facultativas (von SPERLING, 2016). Em sistemas aeróbios de tratamento de efluentes o oxigênio necessário para a degradação da matéria orgânica carbonácea pode ser fornecido por meio de processos naturais (como a fotossíntese, em lagoas facultativas) ou com o uso de equipamentos mecânicos (aeradores, em lagoas aeradas ou sistemas de lodos ativados).

Nas lagoas aeradas de mistura completa, a aeração possui dois objetivos: fornecer oxigênio para a degradação da matéria orgânica carbonácea e manter a biomassa em suspensão (von SPERLING, 2002). A manutenção da biomassa em suspensão nesses sistemas proporciona elevada eficiência de remoção de matéria orgânica, resultando em volumes de reator menores quando comparado a outros sistemas de lagoas. No entanto, o efluente de lagoas aeradas de mistura completa apresenta elevada concentração de sólidos em suspensão, sendo necessária sua separação da fase líquida antes do lançamento ao corpo receptor ou para adequação às etapas posteriores do tratamento. A separação das fases sólida e líquida ocorre nas lagoas de decantação e o processo (lagoa aerada + decantação) pode atingir eficiências entre 75 e 85% de remoção de DBO (von SPERLING, 2017).

Apesar da elevada eficiência de remoção de matéria orgânica obtida nos processos anteriormente descritos, os efluentes de suinocultura, caracterizados pela elevada concentração de poluentes, podem apresentar ainda elevados valores de DBO e, principalmente, elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo, sendo necessária uma etapa terciária de tratamento.

2.2.4 Tratamento terciário

Os objetivos do tratamento terciário são a remoção de organismos patogênicos, nutrientes e, ou complementar a remoção de outros poluentes não removidos nos processos anteriores. No tratamento de efluentes de suinocultura essa etapa objetiva a remoção de nutrientes (fósforo e nitrogênio), podendo ser realizada por lagoas de aguapés (DARTORA, PERDOMO e TUMELERO, 1998), lagoas de lemnáceas (TAVARES *et al.*, 2008), lagoas de maturação (ARAUJO *et al.*, 2012), ou precipitação química (WEAVER e RITCHIE, 1994; KUNZ, MIELE e STEINMETZ, 2009). A precipitação química, tema do presente trabalho, é abordada detalhadamente nos itens a seguir.

2.3 **Precipitação química**

Precipitação química no tratamento de águas e efluentes é a transferência de fase de materiais dissolvidos na água para partículas na fase sólida. A precipitação química é um processo distinto da coagulação, pois nesse último a adição de sais metálicos promove a desestabilização do sistema coloidal de forma a favorecer a aglomeração e posterior remoção das partículas da fase dispersa, enquanto no primeiro as formas solúveis de um determinado íon são convertidas em formas insolúveis para posterior remoção (WANG *et al.*, 2005).

O processo de precipitação química envolve a alteração do equilíbrio químico de íons solúveis para a formação de precipitados insolúveis. O processo é sempre seguido de uma etapa para separação das fases líquida e sólida, que é usualmente realizado em unidades de sedimentação ou filtração (WANG *et al.*, 2005).

As principais vantagens do processo de precipitação química para o tratamento de águas e efluentes são o menor custo de implementação e operação simples, quando comparado a alternativas como troca iônica e osmose reversa. As desvantagens do processo são o elevado custo operacional com a adição de produtos químicos e custos para o tratamento e disposição do lodo gerado (WANG *et al.*, 2005).

2.3.1 Caracterização do tratamento por precipitação química

O tratamento por precipitação química se assemelha ao processo de clarificação de águas de abastecimento, portanto, envolvendo unidades de mistura rápida, floculação

e separação das fases sólida e líquida por meio de processo de sedimentação e, ou filtração.

2.3.1.1 Mistura rápida

A etapa de mistura rápida tem por objetivo promover o contato entre os sais metálicos aplicados e o efluente de forma a favorecer a rápida formação do precipitado. A intensidade de mistura é caracterizada pelo gradiente de velocidade (G_m) que representa a potência dissipada por unidade de volume. As unidades de mistura rápida são projetadas com tempo de detenção (T_m) de 10 a 30 segundos (s) e gradientes de velocidade da ordem de 300 s^{-1} (WANG *et al.*, 2005).

2.3.1.2 Floculação

Após a mistura rápida, a agitação menos intensa da água promove o contato entre as partículas do precipitado, favorecendo a aglomeração e facilitando a posterior separação. Os floculadores são dimensionados com base no gradiente de velocidade (G_f) e no tempo de floculação (T_f). Os valores empregados devem ser tais que permitam as condições de mistura adequadas para a formação dos flocos durante um tempo adequado e que não promova a quebra dos flocos formados por meio da agitação intensa e, ou tempo de floculação prolongado (ARGAMAN e KAUFMAN, 1970). Os gradientes de velocidade são usualmente inferiores a 100 s^{-1} e o produto GT entre 30.000 e 150.000. As características ideais para floculação dependerão de qual o precipitado formado (WANG *et al.*, 2005).

2.3.1.3 Sedimentação

A sedimentação é o processo de separação das fases líquida (efluente tratado) e sólida (precipitados formados na etapa de mistura rápida e aglomerados no processo de floculação) por meio da ação da gravidade. Em processos de sedimentação em fluxo contínuo, o fator mais importante para o projeto de decantadores é a taxa de aplicação superficial (TAS). A TAS representa a vazão aplicada por unidade de área de decantação e também a velocidade de sedimentação (v_s) da menor (ou menos densa) partícula capaz de ser removida pelo processo com, em tese, 100% de eficiência. Tal como na floculação, a definição dos valores adequados para o dimensionamento dependerá do precipitado formado. O lodo de sulfato de alumínio é removido eficientemente com TAS de 20 a $25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (WANG *et al.*, 2005),

enquanto precipitados de fósforo e alumínio requerem valores mais próximos a $20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (BARTH *et al.*, 1976).

2.3.2 Cinética da precipitação química

Para o entendimento do fenômeno de precipitação química é importante considerar a taxa em que reações ocorrem, pois, na maioria das situações encontradas no tratamento de águas e efluentes, os tempos de residências são insuficientes para que o equilíbrio químico seja alcançado (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

O processo de precipitação química pode ser dividido em três etapas: (i) nucleação; (ii) crescimento do cristal e (iii) aglomeração e amadurecimento dos sólidos.

2.3.2.1 *Nucleação*

Um núcleo é uma partícula fina na qual a formação do precipitado pode ocorrer de forma espontânea (SNOEYINK e JENKINS, 1980). Os núcleos são denominados homogêneos quando gerados a partir dos íons que formam o precipitado presentes na solução, ou heterogêneos quando a precipitação se inicia a partir de partículas que têm similaridade com a estrutura cristalina do precipitado, mas não contêm os íons que o formam.

A força motriz para o processo de nucleação é o grau de saturação da solução. Caso a solução esteja próxima à saturação, a cinética da nucleação ocorrerá muito vagorosamente (WANG *et al.*, 2005). Para que ocorra a nucleação homogênea é necessário elevado grau de saturação da solução, enquanto que para a nucleação heterogênea o grau de saturação pode ser um pouco menor.

2.3.2.2 *Crescimento do cristal*

O crescimento do cristal é o processo no qual os íons constituintes do precipitado se depositam na superfície dos núcleos. O processo ocorre em etapas sequenciais que envolvem: (i) transporte dos íons por convecção e, ou difusão; (ii) adsorção dos íons na superfície do núcleo e (iii) reação ou formação das ligações químicas da estrutura cristalina (WANG *et al.*, 2005). A taxa de crescimento dos cristais pode ser expressa por:

$$\frac{dC}{dt} = -kS(C - C_s)^n \quad (1)$$

Em que:

k = coeficiente da taxa de crescimento

S = área da superfície do cristal

C = concentração do íon em solução

C_s = concentração de saturação do íon

n = expoente dependente da etapa limitante do crescimento

O valor de k depende das condições da solução e da natureza do precipitado (SNOEYINK e JENKINS, 1980). O valor do expoente n depende de qual é a etapa limitante durante o crescimento do cristal: quando a difusão de íons controla o processo de crescimento dos cristais, é igual a 1; caso a etapa de reação seja a etapa limitante (situação mais comum), pode assumir valores diferentes de 1 (WANG *et al.*, 2005).

2.3.2.3 Aglomeração e amadurecimento dos sólidos

O precipitado formado nas etapas anteriores pode não ser a fase mais termodinamicamente estável. Quando essa situação é observada, a estrutura cristalina do precipitado tende a mudar para aquela da fase mais estável. Essa forma apresenta menor solubilidade quando comparada à fase amorfa inicialmente formada. Esse processo de mudança da estrutura cristalina do precipitado ocorre ao longo do tempo e é denominado envelhecimento (do inglês, *aging*) (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

Na interface entre o precipitado formado e a solução há um excesso de energia livre de Gibbs presente. Para uma mesma massa de precipitado, um sistema contendo partículas pequenas possui maior conteúdo de energia quando comparado a um sistema contendo partículas grandes devido à maior área interfacial total presente no primeiro caso. Portanto, em um sistema contendo partículas de diferentes tamanhos, tende a ocorrer a dissolução de partículas menores para o crescimento de partículas maiores em um processo denominado amadurecimento. A conversão de partículas menores em partículas maiores é acelerada pela aglomeração de partículas menores (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

2.3.3 Termodinâmica da precipitação química

2.3.3.1 *Equilíbrio termodinâmico*

Um sistema em equilíbrio termodinâmico se encontra em equilíbrio mecânico (não há desbalanço de forças entre o sistema e a vizinhança ou no interior do sistema, não há aceleração ou turbulência), em equilíbrio térmico (não há mudanças líquidas nas propriedades termodinâmicas do sistema ou da vizinhança quando estes estão separados por uma parede térmica condutora) e equilíbrio material (não há transferência líquida de matéria entre partes do sistema ou entre o sistema e a vizinhança; em reações químicas, as taxas de conversão de reagentes em produtos se iguala às taxas de conversão de produtos em reagentes) (LEVINE, 2009).

A segunda lei da termodinâmica estabelece um critério para caracterização da espontaneidade e equilíbrio de processos termodinâmicos; no entanto, tal definição é baseada na maximização da entropia do universo (sistema + vizinhança), tendo pouca praticidade. Para a definição de um critério de equilíbrio com base em uma propriedade termodinâmica do sistema, utiliza-se a função de estado energia livre de Gibbs (G) (LEVINE, 2009). A partir da primeira e segunda leis da termodinâmica combinadas, se pode estabelecer o critério de espontaneidade dos processos termodinâmicos com base na variação da energia livre de Gibbs: (i) $dG > 0$, processo não espontâneo; (ii) $dG < 0$, processo espontâneo e (iii) $dG = 0$, equilíbrio termodinâmico, caracterizado pela minimização da energia livre de Gibbs. Para um sistema de uma única fase, se pode expressar a energia livre de Gibbs como função das variáveis pressão (P), temperatura (T) e composição do sistema (n_i = número de mols da espécie i) (Equação 2).

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (2)$$

Durante um processo termodinâmico reversível, uma variação infinitesimal da temperatura, pressão e composição do sistema causa variação infinitesimal na energia livre de Gibbs do sistema, que pode ser expressa pela Equação 3.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{i \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i \neq k}} dn_k \quad (3)$$

Muitos processos de interesse para o tratamento de águas e águas residuárias ocorrem sob pressão e temperatura constantes ($dP = dT = 0$), portanto, a variação da energia livre de Gibbs torna-se função apenas da variação da composição do sistema. O termo (dG/dn_i) representa a taxa de variação da energia livre de Gibbs com a variação do número de mols da espécie i e é denominado potencial químico da espécie i , sendo representado por μ_i . Assim, a Equação 3 pode ser reescrita como na Equação 4.

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

Para um sistema contendo α fases, deve-se considerar o potencial químico de cada espécie i em cada uma das fases presentes. Assim, a Equação 4 pode ser reescrita como na Equação 5.

$$dG = \sum_\alpha \sum_i \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T,P,n_{j \neq i}^\alpha} dn_i^\alpha = \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (5)$$

2.3.3.2 Potencial químico e atividade

Para descrever a composição de um sistema em equilíbrio e prever a direção de possíveis mudanças, deve se utilizar relações entre o potencial químico (definido na seção anterior) e a concentração dos componentes do sistema (STUMM e MORGAN, 1996). O potencial químico de uma espécie i em qualquer fase pode ser expresso como na Equação 6.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\{i\} \quad (6)$$

Em que:

μ_i = potencial químico da espécie i

μ_i° = potencial químico da espécie i na condição padrão

R = constante dos gases ideais

T = temperatura absoluta

$\{i\}$ = atividade da espécie i

A atividade da espécie i pode ser relacionada à sua concentração (fração molar) por meio da relação expressa na Equação 7.

$$\{i\} = \gamma_i x_i \quad (7)$$

Em que:

γ_i = coeficiente de atividade

x_i = fração molar

Na Equação 6 se pode observar que o valor do potencial químico depende da definição de um estado de referência (estado padrão), onde $\mu_i = \mu_i^\circ$. Em sistemas aquosos, para uma determinada temperatura e pressão, as definições mais convenientes para o estado padrão dependem da fase considerada: (i) sólidos, a condição padrão é definida como o sólido puro ($x_i = 1$); (ii) solvente (líquido), a condição padrão é definida como o solvente puro ($x_{\text{sol}} \approx 1$; $\gamma_{\text{sol}} = 1$); (iii) para solutos, o estado padrão é um estado fictício onde, a medida em que x_i se aproxima de 1 (solute puro), as moléculas do soluto estão sob ação das mesmas forças intermoleculares que estariam caso a solução fosse infinitamente diluída e o coeficiente de atividade se aproximasse de 1 (LEVINE, 2009). Quando a concentração do soluto é muito baixa ($x_i \approx 0$), a solução se aproxima da condição de infinita diluição, podendo o coeficiente de atividade ser considerado igual a 1.

Na Equação 7, a atividade pode ser expressa em função da concentração molar, como mostrado na Equação 8.

$$\{i\} = \gamma_{c,i} \frac{[i]}{[i]^o} \quad (8)$$

Em que:

$\gamma_{c,i}$ = coeficiente de atividade na escala molar

$[i]$ = concentração molar (mol L^{-1})

$[i]^o$ = concentração molar padrão ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$)

O coeficiente de atividade $\gamma_{c,i}$ depende da temperatura, pressão e composição do sistema (LEVINE, 2009). A uma dada temperatura e pressão, o coeficiente de atividade depende das interações intermoleculares entre a espécie i e os eletrólitos, podendo ser expresso em função da força iônica da solução (I) (Equação 9).

$$\log \gamma_{c,i} = -\frac{1}{2} Z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} \right) \quad (9)$$

Em que:

$\gamma_{c,i}$ = coeficiente de atividade na escala molar

Z_i = carga da espécie i

I = força iônica da solução

A força iônica pode ser determinada a partir das concentrações e cargas dos eletrólitos presentes na solução (SNOEYINK e JENKINS, 1980), tal como mostrado pela Equação 10.

$$I = \frac{1}{2} \sum [i] Z_i^2 \quad (10)$$

Em que:

I = força iônica da solução

$[i]$ = concentração molar da espécie i

Z_i = carga da espécie i

2.3.3.3 Equilíbrio químico e constante de equilíbrio

A química termodinâmica envolve a descrição termodinâmica de sistemas sujeitos a transformações químicas, como transferência de fases e reações químicas (STUMM e MORGAN, 1996). A Equação 11 representa uma reação química genérica onde as espécies A e B reagem para formar uma terceira espécie (C).



Durante uma reação química, a variação do número de mols de uma espécie (dn_i) não ocorre de maneira independente, sendo função dos coeficientes estequiométricos da reação (v_i) e da extensão do processo ($d\xi$), tal como expresso na Equação 12.

$$dn_i = v_i d\xi \quad (12)$$

Por convenção, os coeficientes estequiométricos da reação assumem valores negativos para os reagentes e valores positivos para os produtos. Para a reação genérica representada pela Equação 11 os valores de v_A , v_B e v_C seriam, respectivamente, $-a$, $-b$ e c .

Substituindo a Equação 12 na Equação 4 e sabendo que no equilíbrio a variação da energia livre de Gibbs é igual a 0, obtém-se a condição para o equilíbrio químico (Equação 13).

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0 \quad (13)$$

Para uma extensão de reação infinitesimal qualquer, tem-se:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (14)$$

Substituindo o potencial químico da espécie i (Equação 6) na Equação 14, obtém-se:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + \sum_i \nu_i RT \ln\{i\} = 0 \quad (15)$$

O primeiro somatório da Equação 15 representa a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação química, sendo representado por ΔG^0 . O produtório das atividades das espécies químicas elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos é denominado K^0 , constante de equilíbrio padrão. A Equação 15 pode, então, ser reescrita como (Equação 16):

$$\Delta G^0 = -\sum_i \nu_i RT \ln\{i\} = -\sum_i RT \ln\{i\}^{\nu_i} = -RT \ln \prod_i \{i\}^{\nu_i} = -RT \ln K^0 \quad (16)$$

Portanto, a condição de equilíbrio será atingida, na condição padrão, quando o produtório das atividades elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos das espécies envolvidas na reação química for igual ao valor de K^0 (LEVINE, 2009). A constante de equilíbrio padrão K^0 , para uma dada temperatura e pressão, pode ser escrita em função das concentrações molares das espécies e respectivos coeficientes de atividade, tal como mostrado na Equação 17.

$$K^0 = \prod_i \{i\}^{\nu_i} = \prod_i \gamma_{c,i}^{\nu_i} \left(\frac{[i]}{[i]^0} \right)^{\nu_i} \quad (17)$$

Por convenção, $[i]^0 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, pode-se expressar a constante de equilíbrio K por:

$$K = \prod_i (\gamma_{c,i} [i])^{v_i} \quad (18)$$

Em que:

K = constante de equilíbrio

$\gamma_{c,i}$ = coeficiente de atividade na escala molar

[i] = concentração molar (mol L⁻¹)

v_i = coeficiente estequiométrico da espécie i na reação

2.3.3.4 Equilíbrio de solubilidade

O equilíbrio de solubilidade pode ser representado de forma genérica como na Equação 19:



A constante de equilíbrio para o processo termodinâmico de dissolução pode ser calculada por meio da Equação 20.

$$K^o = \frac{\{A^{n+}\}^m \{B^{m-}\}^n}{\{A_m B_n\}} \quad (20)$$

Como visto no item 2.3.3.2, o estado padrão para espécies sólidas é a espécie sólida pura, portanto, $\{A_m B_n\}$ é igual a 1. A constante de equilíbrio obtida do produto da atividade das espécies dissolvidas elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos é denominada constante do produto de solubilidade (K_s), como apresentado na Equação 21.

$$K_s = \{A^{n+}\}^m \{B^{m-}\}^n \quad (21)$$

Quando os solutos se apresentam em baixas concentrações, a solução se aproxima da condição de infinita diluição, onde os coeficientes de atividade podem ser aproximados para 1. O produto de solubilidade torna-se então o produto das concentrações de equilíbrio dos solutos elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos (Equação 22).

$$K_S = [A^{n+}]^m [B^{m+}]^n \quad (22)$$

A partir do valor do produto de solubilidade, estequiometria da reação e conhecendo-se as concentrações de equilíbrio dos solutos e os respectivos coeficientes de atividade, pode-se determinar o grau de saturação da solução (STUMM e MORGAN, 1996):

$$\{A^{n+}\}^m \{B^{m+}\}^n > K_S \text{ (solução supersaturada)}$$

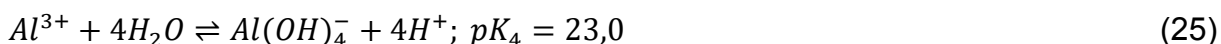
$$\{A^{n+}\}^m \{B^{m+}\}^n = K_S \text{ (solução saturada)}$$

$$\{A^{n+}\}^m \{B^{m+}\}^n < K_S \text{ (solução subsaturada)}$$

2.3.4 Diagrama pC-pH e equilíbrio de solubilidade do hidróxido de alumínio

O uso de diagramas de solubilidade auxilia no entendimento dos equilíbrios de precipitação e na solução de problemas relativos ao tratamento de águas e águas residuárias (SNOEYINK e JENKINS, 1980). Nesse tipo de diagrama, o negativo do logaritmo da concentração das espécies em solução (pC) em equilíbrio com espécies na fase sólida é representada no eixo das ordenadas em função do pH da solução, representado no eixo das abscissas. Para a construção do diagrama é necessário conhecer as espécies presentes, as reações em que essas espécies estão envolvidas e as respectivas constantes de equilíbrio. É importante conhecer as condições (temperatura, força iônica, presença de íons específicos) em que as constantes de equilíbrio foram determinadas, de forma a melhor representar as características de um sistema real.

No tratamento de água e efluentes, sais de alumínio são frequentemente empregados em processos de coagulação e precipitação, sendo o sulfato de alumínio o coagulante mais empregado em águas para abastecimento público. Após a adição de sulfato de alumínio à água, o alumínio é inicialmente hidratado coordenando seis moléculas de água (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982). Rapidamente ($\ll 1s$) o aquocomplexo de alumínio sofre reações sequenciais de hidrólise formando diferentes espécies dissolvidas e, ou o precipitado de hidróxido de alumínio (PERNITSKY e EDZWALD, 2006). Segundo Van Beschotten e Edzwald (1990), durante a coagulação com sulfato de alumínio não é esperada a formação de espécies poliméricas. Portanto, as espécies presentes em equilíbrio com o precipitado amorfo são, predominantemente, espécies monoméricas: Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ e $Al(OH)_4^-$ (VAN BESCHOTTEN e EDZWALD, 1990; PERNITSKY e EDZWALD, 2003). As reações de hidrólise do alumínio e de precipitação do hidróxido de alumínio amorfo são apresentadas nas Equações 23, 24 e 25. As constantes de equilíbrio apresentadas foram obtidas para uma temperatura de $25^\circ C$ e solução de baixa força iônica (PERNITSKY e EDZWALD, 2003).



A partir dos equilíbrios químicos das espécies monoméricas e da reação de precipitação do hidróxido de alumínio, somando-se as reações, pode-se obter equações de equilíbrio químico entre as diferentes espécies do alumínio dissolvidas e o precipitado amorfo. A partir das reações e constantes de equilíbrio obtidas pode-se escrever as Equações 26, 27 e 28, que relacionam a concentração de cada espécie dissolvida com o pH.

$$[Al^{3+}] = 10^{-10,5} x [H^+]^3 \quad (26)$$

$$[AlOH^{2+}] = 10^4 x [H^+]^2 \quad (27)$$

$$[Al(OH)_4^-] = 10^{-12,5} x [H^+]^{-1} \quad (28)$$

A concentração total de alumínio dissolvido, pode ser expressa pela soma das diferentes espécies dissolvidas em equilíbrio com o precipitado, tal como mostrado na Equação 29.

$$C_{T,Al} = [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_4^-] \quad (29)$$

Plotando os valores do negativo do logaritmo da concentração de alumínio total ($pC_{T,Al}$) em função do pH da solução obtém-se o diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio. A curva obtida representa os valores de concentração das espécies dissolvidas em equilíbrio com o precipitado amorfo, para um determinado valor de pH; acima da curva, é delimitada uma região de pares de valores pC-pH na qual é esperada a formação de precipitado (Figura 1).

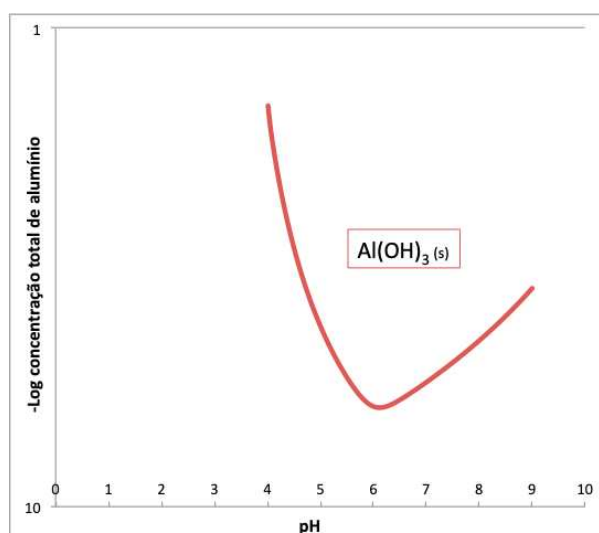


Figura 1. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio (25° C)

É importante ressaltar que os diagramas pC-pH para equilíbrios heterogêneos representam apenas condições de contorno para um sistema, ao invés da situação que ocorre na prática em sistemas de tratamento de água e efluentes. Entre as razões que fazem com que o equilíbrio seja pouco representativo das condições operacionais de estações de tratamento de água e efluentes, podem ser citadas: o equilíbrio químico de um sistema heterogêneo pode demorar para ser estabelecido; a fase mais termodinamicamente estável nem sempre será a fase formada; a solubilidade depende do tamanho e grau de cristalização das partículas do precipitado; íons do

precipitado podem sofrer outras reações em solução, como hidrólise, complexação e, ou redução/oxidação; o efeito do íon comum (SNOEYINK e JENKINS, 1980). Além dessas razões, a solubilidade varia com a força iônica da solução, devido à interrelação entre esta e os coeficientes de atividade, concentração e produto de solubilidade.

2.3.5 Precipitação de fósforo

As técnicas mais utilizadas para remoção de fósforo de efluentes são a remoção biológica em processos de lodos ativados e a precipitação química, sendo que esta última apresenta vantagens como: maior simplicidade, flexibilidade e melhor custo benefício em relação à primeira (YANG *et al.*, 2010). Para a precipitação química do fósforo podem ser utilizados sais de alumínio, ferro ou cálcio, porém, o sulfato de alumínio é, geralmente, o mais eficiente e também o de menor custo (YANG *et al.*, 2010).

2.3.5.1 *Química do fósforo*

O fósforo é um elemento químico classificado como não-metal reativo, de número atômico 15 e massa molar de aproximadamente 31 g mol^{-1} . Em muitos ambientes aquáticos o fósforo é o nutriente limitante, ou seja, está presente em concentrações próximas à demanda mínima dos organismos, limitando seu crescimento. O aumento da concentração de fósforo em ambientes naturais, seja pela drenagem de áreas agrícolas e urbanas e, ou pelo lançamento de efluentes, pode causar o fenômeno da eutrofização, culminando no crescimento excessivo de algas e interferência nos usos previstos / desejados para o corpo d'água (von SPERLING, 2017).

Em efluentes domésticos e águas naturais, o fósforo é encontrado no estado pentavalente, com oxigênios ou hidroxilas coordenados em forma de tetraedro. As espécies de fósforo presentes podem ser classificadas em três grupos: (i) ortofosfatos; (ii) polifosfatos, nos quais dois ou mais átomos de fósforo estão ligados por meio de ligações P-O-P e (iii) fósforo orgânico, quando ligações do tipo P-O-C estão presentes (JENKINS, FERGUSON e MENAR, 1971). Na Figura 2 estão ilustradas as principais espécies de fósforo presentes em efluentes domésticos.

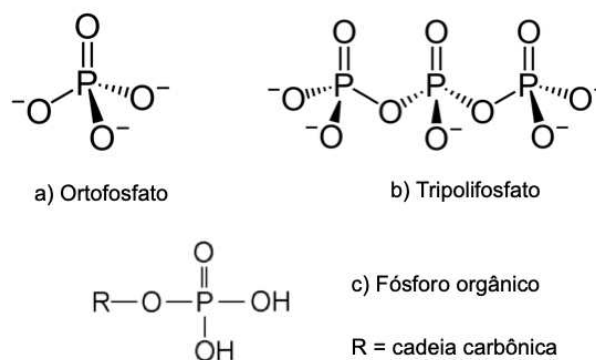


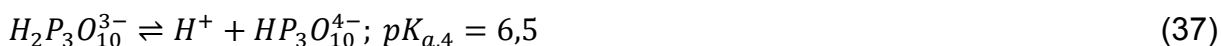
Figura 2. Principais espécies de fósforo presentes em efluentes domésticos a) ortofosfatos b) polifosfatos c) fósforo orgânico

Em efluente doméstico bruto, as diferentes espécies do fósforo estão presentes em quantidades substanciais. No entanto, ao longo da etapa biológica do tratamento, o fósforo associado à matéria orgânica é convertido a ortofosfato, assim como uma parcela dos polifosfatos. Efluentes secundários advindos de um processo eficiente de tratamento secundário apresentam, portanto, a maior parcela do fósforo total na forma de ortofosfatos (BARTH *et al.*, 1976).

O ortofosfato é uma base conjugada de um ácido fraco (ácido fosfórico), ou seja, a distribuição das espécies na forma de ácido fosfórico (H_3PO_4), dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}) é dependente do pH. Os equilíbrios ácido-base do ácido fosfórico podem ser descritos pelas Equações 30, 31 e 32 (JENKINS, FERGUSON e MENAR, 1971). As constantes de equilíbrio apresentadas foram determinadas a uma temperatura de 25 °C.



As espécies mais comuns de fosfatos condensados (pirofosfato e tripolifosfato) também participam de equilíbrios ácido-base conforme descrito nas Equações de 33 a 38 (JENKINS, FERGUSON e MENAR, 1971). As constantes de equilíbrio apresentadas foram determinadas a uma temperatura de 25 °C.

Pirofosfato*Tripolifosfato (TPP)*

A química dos fosfatos orgânicos é complexa e muito variável (JENKINS, FERGUSON e MENAR, 1971), portanto, não serão apresentados equilíbrios químicos para descrever o comportamento dessas espécies em solução aquosa.

2.3.5.2 Diagrama de solubilidade do fosfato de alumínio

A interação do alumínio com a água resulta na formação de hidroxocomplexos e do precipitado amorfo hidróxido de alumínio; a interação com ortofosfatos tem como consequência a formação de fosfato de alumínio (SNOEYINK e JENKINS, 1980). Dependendo das concentrações relativas de alumínio, ortofosfatos e hidroxila, as fases sólidas apresentarão composição distinta. A influência do pH na solubilidade das fases sólidas (fosfato de alumínio e hidróxido de alumínio) é melhor ilustrada em um diagrama pC-pH. Em uma abordagem similar à de Snoeyink e Jenkins (1980), algumas suposições são necessárias para a construção do diagrama: (i) não há formação de espécies poliméricas do alumínio; (ii) o fósforo está presente na forma de ortofosfatos e; (iii) o hidróxido de alumínio precipita na fase amorfa e o fosfato de alumínio é a única fase precipitada do fósforo formada. A partir da Equação 29 é possível expressar a concentração de equilíbrio de alumínio ($[Al^{3+}]$) em função da

concentração total, do pH e das constantes de equilíbrio das reações de hidrólise, tal como mostrado nas Equações 39 e 40.

$$C_{T,Al} = [Al^{3+}] + [Al^{3+}] \frac{K_1}{[H^+]} + [Al^{3+}] \frac{K_4}{[H^+]^4} \quad (39)$$

$$[Al^{3+}] = C_{T,Al} \times \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_4}{[H^+]^4}\right)^{-1} \quad (40)$$

De forma similar, a partir da Equação 41 é possível expressar a concentração de equilíbrio de fosfato ($[PO_4^{3-}]$) em função da concentração total, do pH e das constantes de equilíbrio das reações ácido-base, tal como mostrado nas Equações 42 e 43.

$$C_{T,PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad (41)$$

$$C_{T,PO_4} = [PO_4^{3-}] \frac{[H^+]^3}{K_{a,1} \times K_{a,2} \times K_{a,3}} + [PO_4^{3-}] \frac{[H^+]^2}{K_{a,2} \times K_{a,3}} + [PO_4^{3-}] \frac{[H^+]}{K_{a,1}} + [PO_4^{3-}] \quad (42)$$

$$[PO_4^{3-}] = C_{T,PO_4} \times \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a,1} \times K_{a,2} \times K_{a,3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,2} \times K_{a,3}} + \frac{[H^+]}{K_{a,1}} + 1 \right)^{-1} \quad (43)$$

O equilíbrio de solubilidade e o produto de solubilidade do fosfato de alumínio são descritos pelas Equações 44 e 45, respectivamente.



$$K_{SO} = [Al^{3+}] \times [PO_4^{3-}] \quad (45)$$

A substituição das Equações 40 e 43 na Equação 45, resulta na Equação 46.

$$K_{SO} = C_{T,Al} \times \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_4}{[H^+]^4}\right)^{-1} \times C_{T,PO_4} \times \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a,1} \times K_{a,2} \times K_{a,3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,2} \times K_{a,3}} + \frac{[H^+]}{K_{a,1}} + 1 \right)^{-1} \quad (46)$$

Para a construção do diagrama é necessário conhecer a concentração de fósforo (C_{T,PO_4}) presente no meio, como mostrado na Equação 46. O diagrama apresentado na Figura 3 foi construído considerando o caso em que a quantidade de alumínio

adicionada é igual à requerida pela estequiometria da reação ($C_{T,P} = C_{T,Al}$), resultando na Equação 47. Na Figura 3 também está representado o diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio, tal como apresentado na Figura 1.

$$C_{T,Al} = C_{T,PO_4} = \sqrt{K_{SO} \times \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_4}{[H^+]^4}\right) \times \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a,1} \times K_{a,2} \times K_{a,3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,2} \times K_{a,3}} + \frac{[H^+]}{K_{a,1}} + 1\right)} \quad (47)$$

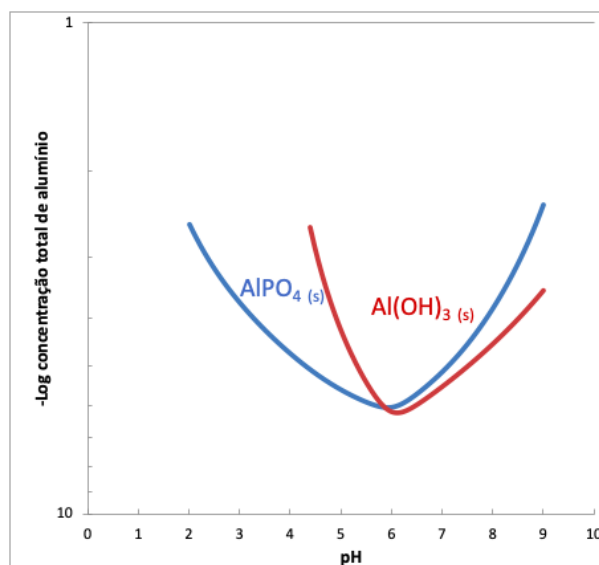


Figura 3. Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio e do fosfato de alumínio (25°C)

Da Figura 3 podem ser feitas observações importantes: o pH de mínima solubilidade do fosfato de alumínio é aproximadamente 6,0, tal como reportado na literatura (RECHT e GASSEMI, 1970; DIAMADOPOULOS e BENEDEK, 1984); para valores de pH abaixo de 6,0, o fosfato de alumínio controla a solubilidade do alumínio e; para valores de pH acima de 6,0 o hidróxido de alumínio controla a solubilidade do alumínio.

2.3.5.3 Mecanismos de remoção e variáveis que influenciam o desempenho da precipitação química de fósforo

Um dos primeiros estudos em que os mecanismos de remoção de fósforo foram avaliados foi o de Recht e Gassemi (1970). Em um dos experimentos, os autores avaliaram em *jar test* a remoção de fósforo de uma solução sintética após a sedimentação e filtração em membranas de diferentes porosidades. Foi identificado que a eficiência de remoção de fósforo foi maior em valor de pH igual a 6,0, sendo

afetada pela razão molar entre a concentração de alumínio e a concentração de fósforo (Al/P). As reações entre o alumínio e o fósforo foram completadas em intervalos inferiores a um segundo, não sendo observado aumento da remoção com o aumento do tempo de reação. No entanto, os autores destacam que o tempo de reação foi importante para o crescimento e melhoria da sedimentabilidade dos flocos formados. De fato, os resultados demonstraram que fora da faixa ótima de pH havia a formação de precipitado, porém, na forma de dispersão coloidal (partículas finas), sendo removido da fase líquida apenas por meio da filtração.

Com base na comparação de resultados de ensaios em que o hidróxido de alumínio foi formado previamente à adição de fósforo e ensaios com adição de nitrato de alumínio à uma solução de fósforo, os autores sugeriram que a precipitação química fosse o mecanismo mais importante para a remoção de fósforo do que a adsorção ao hidróxido. Foi identificado também uma elevação abrupta do pH da solução com hidróxido de alumínio após a adição de fósforo, indicando que durante a adsorção houve troca entre as hidroxilas na superfície do hidróxido de alumínio e o fósforo em solução.

Hsu (1975) estudou a remoção de fósforo de uma solução sintética utilizando cloreto de alumínio. O autor observou que a eficiência de remoção e o pH ótimo de precipitação eram função da razão molar entre alumínio e fósforo (Al/P). A menor razão Al/P observada no precipitado foi 1, indicando a formação de fosfato de alumínio, que ocorreu quando a razão Al/P na solução inicial era baixa, ou seja, quando o fósforo estava presente em excesso. Inevitavelmente, nessas condições a concentração de fósforo no efluente foi elevada, não sendo praticável em estações de tratamento de efluentes. Quando o alumínio estava presente em excesso (alta razão Al/P) os produtos da reação apresentavam carga superficial positiva devido à predominância de ligações do tipo Al-OH-Al. Para que a sedimentação rápida do precipitado ocorresse foi necessário que a soma das concentrações de PO_4^{3-} e OH^- (em equivalentes) fosse suficiente para neutralizar a carga superficial do sólido de alumínio formado. Quando o alumínio estava presente em excesso, o pH para efetiva precipitação foi mais elevado devido à maior demanda de adição de base (OH^-) para neutralização da carga superficial das partículas. A precipitação ocorreu em valores de pH menores quando o fósforo estava presente em excesso, pois uma menor quantidade de base foi necessária para neutralização. Portanto, pode-se interpretar

que à medida que a razão Al/P diminui, as ligações do tipo Al-OH-Al são substituídas por ligações do tipo Al-PO₄-Al, podendo ser considerado o fosfato de alumínio como um caso extremo onde todas as ligações do produto da reação foram substituídas por ligações do tipo Al-PO₄-Al. Cabe destacar que, para as razões Al/P usualmente empregadas em outros estudos (1 a 3), os resultados obtidos no estudo de Hsu (1975) demonstraram que o precipitado apresentava composição mista com ligações do tipo Al-OH-Al e Al-PO₄-Al e não fases distintas como Al(OH)₃ ou AlPO₄. A composição mista dos precipitados formados já havia sido levantada como hipótese anteriormente por Jenkins, Ferguson e Menar (1971).

Ferguson e King (1977) desenvolveram um modelo para predição da concentração de ortofosfato após o tratamento por precipitação química. Além do pH e da dose de alumínio, os autores incluíram no modelo a alcalinidade, pois esta influencia o pH final após a adição do alumínio e, conseqüentemente, a eficiência de remoção do fósforo. Os autores enfatizam algumas limitações apresentadas pelo modelo, como a consideração de precipitação apenas de ortofosfatos, a não inclusão da eficiência de separação de sólidos e a consideração da precipitação como único mecanismo de remoção possível.

Lijklema (1980) avaliou a remoção de fósforo de uma solução sintética usando sulfato de alumínio e hidróxido de alumínio recém precipitado em diferentes valores de pH. Foi observado que a capacidade de adsorção de fósforo diminuiu com o aumento do pH e também diminuiu quando o hidróxido pré-formado foi usado ao invés do sulfato de alumínio. Esse resultado se deve à maior competição entre os íons hidroxila (aumento da concentração com o aumento do pH) e os íons fosfato pelos sítios carregados do alumínio. Hsu (1975) já havia proposto que a competição entre esses íons afetava a eficiência de remoção de fósforo, assim como em valores mais baixos de pH ocorre a competição entre os íons H⁺ e o alumínio pelo HPO₄²⁻.

Omoike e van Loon (1999) simularam a remoção de fósforo na presença e ausência de matéria orgânica em soluções sintéticas. Os autores relataram que quando ácido tânico era adicionado aos precipitados de hidróxido de alumínio e fosfato de alumínio pré-formados havia a formação de um recobrimento de tanato sobre a superfície do sólido, que gradualmente substituía as ligações Al-OH e Al-O-P por ligações entre o tanato e o precipitado. A adição de fósforo a uma solução de tanato de alumínio resultou em baixíssimas eficiências de remoção de fósforo, indicando que a superfície

do sólido tanato de alumínio apresentava resistência à substituição do tanato pelo fósforo. A remoção conjunta de fósforo e tanato pela adição de alumínio resultou na formação de precipitados muito finos, os quais não foram efetivamente removidos por sedimentação. No entanto, os autores enfatizaram que foram utilizadas razões Al/P próximas à proporção estequiométrica e que a eficiência da sedimentação e da remoção de fósforo poderiam ser aumentadas caso doses maiores de alumínio fossem empregadas. O efeito negativo da presença de matéria orgânica sobre a remoção de fósforo foi maior quanto maior a concentração de matéria orgânica. Portanto, os autores recomendaram que em ETE em escala plena a adição de alumínio para a remoção de fósforo ocorresse após o tratamento biológico, de forma a minimizar o efeito inibitório da matéria orgânica e maximizar a eficiência de remoção.

Recht e Gassemi (1970), após ensaios de jarros e experimentos com aparato para estudo da cinética das reações, utilizando tanto efluente sintético como efluente doméstico secundário, propuseram a precipitação como principal mecanismo de remoção de fósforo e a adsorção como mecanismo menos importante, tanto para sais de ferro quanto de alumínio. Galarneau e Gehr (1997), baseados em modelagens teóricas, defenderam que a precipitação de fósforo na forma de fosfato de alumínio não é possível nas condições encontradas no tratamento de efluentes e que o mecanismo predominante seria a adsorção ao hidróxido de alumínio. Cabe destacar que os autores chegaram a tal conclusão com base na avaliação do diagrama de solubilidade do fosfato de alumínio e considerando o produto de solubilidade $K_{ps} = 10^{-18,24}$. De Haass, Wentzel e Ekama (2001), avaliando modelos de precipitação química simultânea em tanque de aeração do processo de lodos ativados, enfatizaram a sensibilidade dos modelos ao valor de produto de solubilidade considerado. No trabalho foram apresentados diferentes valores para o produto de solubilidade reportados na literatura; no entanto, a calibração do modelo com dados de uma ETE em escala plena só apresentou resultados satisfatórios quando considerado produto de solubilidade igual a 10^{-22} . Na realidade, como demonstrado por Georgantas e Grigoropoulou (2006), os mecanismos atuantes dependem essencialmente das doses empregadas e pH do efluente após a adição. Em valores de pH abaixo de 6,0, o fósforo é removido pela formação de complexos insolúveis com o alumínio (ou espécies hidrolisadas) e a matéria orgânica, enquanto em valores de pH acima de 6,0, devido à formação do hidróxido de alumínio e sua menor solubilidade, o fósforo é

removido pela adsorção à superfície do sólido. Omoike e van Loon (1999) destacam que o hidróxido de alumínio é capaz de remover fósforo por diferentes mecanismos, incluindo a incorporação do fósforo à estrutura do sólido via coprecipitação e adsorção à superfície do sólido. Segundo Yang *et al.* (2010) os mecanismos de remoção mais aceitos são a adsorção e precipitação, sendo que em certas faixas de pH a coexistência de espécies envolvidas nos mecanismos citados resultava na ocorrência de ambos simultaneamente. Na prática, é muito difícil distinguir os dois mecanismos experimentalmente.

Szabó *et al.* (2008) avaliaram a influência dos fatores pH, dose, alcalinidade, concentração inicial de fósforo e concentração de matéria orgânica sobre a eficiência de remoção de fósforo. Os autores obtiveram, para o sulfato de alumínio e o sulfato férrico, resultados similares aos reportados em outros trabalhos. Com relação às doses, razões Al/P ou Fe/P de 2 a 3 foram necessárias para garantir residuais de fósforo inferiores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, com resultados similares para os reagentes de ferro e de alumínio. Quanto maior a alcalinidade, menor foi a remoção de fósforo, provavelmente, devido ao favorecimento da formação de hidróxidos metálicos, menos eficientes para retenção de fósforo. Quanto maiores as concentrações iniciais de fósforo, maiores razões Al/P ou Fe/P foram necessárias para obtenção de residuais de fósforo baixos. Tal como observado por Omoike e van Loon (1999), a remoção de fósforo diminuiu com o aumento da Demanda Química de Oxigênio (DQO); no entanto, com aplicação de maiores doses foi possível a obtenção de residuais de fósforo baixos após o tratamento. A remoção de fósforo foi mais eficiente na faixa de pH de 5,5 a 7,0, que inclui valores típicos de efluentes domésticos; nessa faixa, com a aplicação de doses e condições de mistura suficientes, o pH não influenciou a eficiência de remoção.

O trabalho de Szabó *et al.* (2008) é um dos poucos em que foi avaliado o efeito das condições hidráulicas de mistura (intensidade e tempo) sobre a eficiência de remoção de fósforo. Como descrito no item 2.3.1.1, a variável que melhor descreve a intensidade de mistura é o gradiente de velocidade (G), que representa a potência dissipada por unidade de volume. Na maioria dos trabalhos em que a eficiência de remoção de fósforo por precipitação química é avaliada, as condições de mistura são reportadas em rotações por minuto (RPM), porém, dependendo das características da hélice do misturador (diâmetro, inclinação, forma) e do volume dos jarros de cada

equipamento, um mesmo valor de RPM pode representar diferentes gradientes de velocidade e, conseqüentemente, diferentes condições de mistura. Estudando a cinética de remoção do fósforo com uso de cloreto férrico, os autores identificaram que a reação ocorria em duas etapas: uma praticamente instantânea e outra mais lenta. Porém, com a aplicação de doses adequadas (Fe/P de 2 a 3) mais de 90% da remoção de fósforo ocorreu nos primeiros 30 segundos sob aplicação de gradiente de velocidade de 425 s^{-1} , sendo que a etapa lenta pouco influenciou na eficiência global de remoção. O tratamento sob gradientes mais baixos resultou em menor eficiência de remoção na etapa instantânea e em maiores valores de fósforo residual após a etapa lenta. Para a etapa de floculação, o efeito das condições de mistura sobre a remoção de fósforo não foi avaliado. A sedimentação também não foi avaliada e o processo foi caracterizado, tal como em outros trabalhos, pelo tempo de sedimentação. Cabe destacar que a variável mais importante para caracterização do processo de sedimentação é a taxa de aplicação superficial (TAS), diretamente relacionada à eficiência e à viabilidade econômica do processo de separação de fases, uma vez que determina a área de decantação necessária.

Em resumo, com base nos trabalhos analisados, os principais mecanismos de remoção de fósforo de efluentes por precipitação química são a adsorção e a precipitação, dependendo das doses e pH empregados no processo. Os principais fatores que influenciam a precipitação de fósforo são, além da dose e do pH, a alcalinidade, a concentração de matéria orgânica e a concentração de fósforo inicial. As condições de mistura e sedimentação necessárias para garantir a eficiência do processo não aparentam estar bem definidas, demandando mais estudos para avaliação de sua influência sobre a eficiência de remoção de fósforo.

2.4 Tratamento de água e geração de lodo

O tratamento de água é de grande importância para o controle de doenças de veiculação hídrica. No Brasil, segundo dados da PNSB - Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2020), é observado elevado índice de atendimento por rede de distribuição e também de tratamento de água, sendo que de um total 5.570 municípios, em 5.548 havia abastecimento por rede geral de distribuição e 5.237 contavam com tratamento de água. Entre as técnicas de tratamento, em mais de 2.770 municípios é empregada a técnica denominada tratamento convencional, ou em ciclo completo.

O tratamento em ciclo completo consiste nas etapas de coagulação e mistura rápida, floculação, decantação (ou flotação), filtração e desinfecção. Na etapa de coagulação são adicionados sais metálicos de alumínio (ou ferro) que reagem com as partículas coloidais e dissolvidas na água formando flocos que aumentam em tamanho e densidade no processo de floculação e são, em grande parte, removidos na etapa de decantação. O lodo gerado nos processos de decantação (ou flotação) de estações de tratamento de água (ETA) é resultado da coagulação da água bruta, dependendo em grande parte das características desta, dos produtos químicos empregados e do sistema de remoção utilizado (CORDEIRO, 2001; RICHTER, 2001).

2.4.1 Características do lodo

As características físicas e químicas dos lodos de ETA são bastante variáveis, tendo como principais constituintes material inorgânico (areia, silte, argila, alumínio, ferro e outros em menor concentração - 35 a 70%), matéria orgânica (15 a 25%), bactérias e outros organismos removidos no processo de clarificação (RICHTER, 2001). Em termos volumétricos, o lodo gerado nas ETA pode representar de 0,2 a 5% do volume de água tratado, sendo que decantadores convencionais apresentam valores mais baixos - até 0,5% do volume tratado (RICHTER, 2001). Algumas propriedades físicas do lodo são descritas a seguir.

2.4.1.1 *Concentração de sólidos*

A concentração de sólidos no lodo é definida como a massa de sólidos por unidade de volume total do material. Essa propriedade depende, principalmente, das características da água bruta, do coagulante empregado e do sistema de remoção de lodo utilizado (contínuo ou intermitente). Lodos de sulfato de alumínio apresentam concentração de sólidos entre 0,1 a 4% m/v (1.000 a 40.000 mg L⁻¹), sendo que as maiores concentrações são obtidas quando a água bruta possui valores de turbidez mais elevados. Em sistemas com remoção intermitente de lodo, devido ao maior tempo de permanência do material no decantador, a concentração de sólidos é mais elevada do que em sistemas com remoção contínua (RICHTER, 2001).

2.4.1.2 *Massa específica*

A massa específica do lodo é definida como a massa total de lodo (sólidos + água) por unidade de volume do material. O valor é função da massa específica dos sólidos

presentes (que depende da qualidade da água bruta) e da concentração de sólidos, variando entre 1.002 e 1.200 kg m⁻³ (RICHTER, 2001).

2.4.1.3 *Tamanho das partículas*

O tamanho das partículas presentes no lodo é um fator decisivo na operação de separação de fases. As partículas do lodo sedimentam ocupando os vazios da massa sólida, diminuindo sua porosidade e dificultando a remoção de água nos processos de tratamento (CORDEIRO, 2001). O conhecimento da granulometria do lodo é especialmente importante quando se pretende incorporar o resíduo em materiais de construção civil (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2017).

2.4.1.4 *Resistência específica*

A resistência específica pode ser entendida como a resistência ao fluxo da fase líquida por unidade de massa de lodo quando é aplicado um gradiente de pressão. É, portanto, uma medida da maior ou menor facilidade do desaguamento do lodo (RICHTER, 2001). O valor da resistência específica dependerá das características da água bruta, do coagulante empregado e do condicionamento químico do lodo para o desaguamento.

2.4.1.5 *Compressibilidade*

A compressibilidade do lodo pode ser entendida como a taxa de variação do volume de poros com a pressão aplicada sobre o material, sendo função do tamanho e deformação das partículas. Lodos de sulfato de alumínio e de águas de baixa turbidez possuem coeficientes de compressibilidade maiores e são, portanto, de mais difícil desaguamento.

2.4.2 Tratamento do lodo de ETA

Devido às características apresentadas pelo lodo de ETA, o lançamento *in natura* desse resíduo pode provocar diversos impactos ambientais, como assoreamento do corpo d'água, consumo de oxigênio e toxicidade à vida aquática (SOARES, ACHON e MEGDA, 2004).

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004) o lodo de ETA é classificado como resíduo sólido, sendo necessária a destinação ambientalmente adequada para esse material. Geralmente, são empregados tratamentos para redução do volume do lodo por meio

de processos de adensamento e desaguamento, com destinação da fase sólida final a aterros sanitários (RICHTER, 2001).

O adensamento tem por objetivo a produção de um lodo concentrado e mais adequado às etapas posteriores de desaguamento. Podem ser utilizados adensadores por gravidade (batelada ou contínuos), por flotação, ou adensadores mecânicos. O uso de adensadores por gravidade permite a obtenção de teor de sólidos de cerca de 4% para lodos de sulfato de alumínio, podendo chegar a 8% com o uso de polímeros (RICHTER, 2001; DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2017).

O desaguamento do lodo adensado visa aumentar ainda mais a concentração de sólidos e diminuir o volume e os custos com o transporte e disposição. Podem ser empregados processos / equipamentos mecânicos, como centrífuga, filtro prensa ou prensa desaguadora. Métodos naturais incluem as lagoas e os leitos de drenagem. A secagem e a incineração também podem ser empregadas, embora o alto custo e a inconveniente geração de gases tóxicos limitem o emprego dessa técnica para lodos de alumínio. Após a etapa de desaguamento, independentemente da técnica utilizada, é desejável a obtenção de lodo com concentração de sólidos superior a 20% (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2017).

O tratamento de lodo de ETA, em suma, envolve a remoção de água (RICHTER, 2001). Cabe destacar que a água presente no lodo pode ser classificada nas seguintes categorias (HSIEH e RAGHU, 1997):

Água livre: capaz de mover-se livremente por ação da gravidade, sendo facilmente removida por desaguamento.

Água do floco: presente nos espaços vazios da estrutura do floco. É necessária elevada energia para a remoção dessa água do lodo.

Água capilar: fortemente ligada à superfície da partícula, por forças relacionadas à tensão interfacial. A água capilar difere da água do floco, pois esta última é livre para se mover enquanto a primeira permanece aderida à superfície das partículas. Caso a estrutura dos flocos seja quebrada, essa água torna-se água livre e pode ser removida por forças mecânicas.

Água absorvida: aderida à estrutura molecular das partículas por meio de ligações químicas. Essa água não é removida por processos de desaguamento e evaporação,

sendo necessário o emprego de altas temperaturas ou elevado gasto de energia elétrica para sua remoção.

A água livre pode ser removida por processo de separação gravitacional e também por filtração. Na etapa de adensamento, pode ser removida por gravidade, flotação ou em centrífuga (menos usual). Pode ser removida também em leitos de drenagem, com o escoamento da água livre através de um meio poroso e por evaporação complementar (CORDEIRO, 2001; RICHTER, 2001). O tempo de remoção da água livre é um fator decisivo para a seleção da técnica de tratamento a ser adotada (CORDEIRO, 2001). A água do floco e a água capilar são removidas apenas com o emprego de aparelhos mecânicos como o filtro prensa e a prensa desaguadora, pois nesses sistemas o gradiente de pressão gerado durante a filtração é suficiente para separar a água dos poros e da superfície das partículas (RICHTER, 2001).

O gerenciamento do lodo de ETA é uma tarefa usualmente dispendiosa e das mais difíceis para os administradores de serviços de abastecimento de água, envolvendo custos elevados para o tratamento, transporte e disposição final (RICHTER, 2001). Frequentemente, o manejo do lodo representa uma grande parcela dos custos operacionais de uma estação de tratamento de água (BABATUNDE e ZHAO, 2007). Por outro lado, o lodo de ETA, em função de suas características, é um material com elevado potencial para aproveitamento, podendo ser incorporado: em materiais de construção civil como tijolos (RODRIGUES e HOLANDA, 2013) e concreto (SALES, CORDEIRO e SOUZA, 2004); na produção de cerâmica vermelha (TEIXEIRA *et al.*, 2011); na recuperação de coagulantes (MASSCHELEIN, DEVLEMINCK e GENOT, 1985; AWWA, 1991; CHENG *et al.*, 2012); e no tratamento de efluentes (CHAO, MORITA e FERRAZ, 2006; YANG *et al.*, 2014; NAIR e AHAMMED, 2015). Uma compilação dos possíveis usos para o lodo de ETA pode ser encontrada em Babatunde e Zhao (2007). A recuperação de coagulantes e o uso do lodo de ETA e do coagulante recuperado no tratamento de efluentes são discutidos em maiores detalhes nos itens a seguir.

2.4.3 Uso do lodo de ETA no tratamento de efluentes

Experiências com uso do lodo de ETA para tratamento de efluentes têm sido reportadas desde os anos 1970. Hsu e Pipes (1973), com base em recomendações de pesquisas anteriores, avaliaram a viabilidade da disposição do lodo de ETA em

ETE. Foi identificado que, apesar do maior volume de lodo produzido na ETE, a eficiência de remoção de DQO e fósforo foi aumentada pela adição de lodo de hidróxido de alumínio à entrada do tanque de aeração e que o lodo gerado era mais facilmente desaguado. Power (1992) obteve resultados similares tratando efluentes domésticos com lodo de ETA: maior remoção de fósforo e melhoria das características do lodo para o desaguamento. No Brasil, Marguti *et al.* (2018) obtiveram resultados similares com a disposição do lodo de uma ETA em ciclo completo de escala plena em uma ETE de escala plena, que utiliza o processo de lodos ativados: remoção um pouco maior de sólidos e de DBO e aumento considerável na remoção de fósforo (de 52% para 88%).

Galarneau e Gehr (1997) avaliaram a eficiência de remoção de diferentes espécies de fósforo por uma suspensão de hidróxido de alumínio em soluções sintéticas de fósforo e pelo lodo de ETA em esgoto doméstico bruto. Com a aplicação de dose Al/P de 3, os autores obtiveram eficiências de remoção de 70%, 85% e 15% para ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico, respectivamente, em soluções sintéticas; em esgoto doméstico bruto obtiveram 45% de remoção de fósforo total e ortofosfatos. Foi também identificado, por meio de uma análise teórica, que a precipitação de fósforo com alumínio na forma de fosfato de alumínio é improvável de ocorrer em estações de tratamento de esgoto devido às doses usualmente empregadas e que o precipitado formado apresentava composição mista de hidróxido/fosfato de alumínio, tal como elucidado anteriormente por outros autores (JENKINS, FERGUSON e MENAR, 1971; HSU, 1975). Utilizando lodos de ETA com diferentes tempos de permanência no decantador os autores identificaram que a remoção de ortofosfatos diminuiu com o aumento do tempo de permanência, possivelmente, devido à progressiva cristalização do precipitado amorfo e diminuição do número de sítios ativos na superfície do sólido.

Kim *et al.* (2002) avaliaram a remoção de diferentes espécies de fósforo de soluções sintéticas pelo lodo de ETA seco ao ar em ensaios de adsorção. Foi observada maior quantidade de fósforo adsorvida por grama de lodo (capacidade de adsorção) com valores de pH de 4,0 a 6,0, simultaneamente para as três espécies de fósforo avaliadas (orgânico, ortofosfatos e polifosfatos). A capacidade de adsorção do lodo foi maior para os ortofosfatos, seguida por polifosfatos e fósforo orgânico.

Chao (2006) avaliou a remoção de fósforo de efluente doméstico do decantador secundário de uma estação de lodos ativados pelo lodo de ETA. A autora concluiu que o tempo de permanência do lodo no decantador influenciava a capacidade de remoção de fósforo e que quando o lodo continha polímero essa capacidade era reduzida. Não foi observada relação entre o tempo de mistura e tempo de sedimentação na eficiência de remoção de fósforo pelo lodo, sendo obtida eficiência de remoção de até 100% em condições otimizadas de pH e dose. No entanto, os tempos de sedimentação empregados nos ensaios foram muito elevados (0,5 a 4 horas), dificultando a interpretação dos resultados, pois não se sabe se o tratamento com lodo foi de fato efetivo, ou se foi o elevado tempo de sedimentação o responsável pela obtenção de elevadas eficiências de remoção de fósforo. Na realidade, a variável que mais influencia na eficiência de remoção pela sedimentação é a velocidade de sedimentação ou taxa de aplicação superficial (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2017). Wang *et al.* (2005) recomendam TAS entre 20 e 25 m³ m⁻² d⁻¹ para sistemas de precipitação química que empregam sulfato de alumínio como precipitante. As taxas empregadas no trabalho de Chao (2006) variaram entre 0,4 e 3 m³ m⁻² d⁻¹, muito abaixo dos valores recomendados pela literatura.

Razali *et al.* (2007) avaliaram a remoção de diferentes espécies de fósforo de soluções sintéticas com uso de lodo de ETA desaguado. Os autores identificaram que a eficiência de remoção de fósforo diminuiu com aumento do pH de 4,0 até 9,0. A maior remoção obtida em valores mais baixos de pH pode ser explicada pela maior densidade de cargas positivas na superfície do hidróxido de alumínio nessas condições. Assim como verificado anteriormente por Galarneau e Gehr (1997) e Kim *et al.* (2002), a capacidade de adsorção foi maior para ortofosfatos, seguidos por polifosfatos e, por último, fósforo orgânico.

Nair e Ahammed (2015) avaliaram o uso de lodo de ETA para precipitação química como pós-tratamento de efluente doméstico de um reator UASB. Usando a metodologia de superfície de resposta com delineamento Box-Behnken, os autores avaliaram o efeito da dose de lodo e do pH sobre a remoção de fósforo, DQO e sólidos suspensos. Cabe destacar que o lodo de ETA foi utilizado na forma úmida, tal como coletado do decantador de uma estação que emprega policloreto de alumínio (PAC) como coagulante. Os autores enfatizam, no entanto, que em escala plena o uso do lodo úmido só é viável quando as estações de tratamento de água e de efluentes

estão relativamente próximas, caso contrário os elevados custos de transporte podem tornar essa opção proibitiva. As eficiências de remoção de DQO e sólidos obtidas com o uso do lodo de ETA combinado com PAC foram superiores às aquelas obtidas com o uso do coagulante comercial (PAC). Como o objetivo principal dos autores foi otimizar a remoção de DQO e sólidos, os melhores resultados foram obtidos em pH 9,0, bem superior aos valores ótimos reportados para remoção de fósforo. Não obstante, em condições otimizadas, foi obtida eficiência de remoção de fosfatos de quase 80%.

Os mecanismos de remoção de fósforo pelo lodo de ETA não são muito bem compreendidos; no entanto, tal como para a precipitação química com sulfato de alumínio comercial, os mecanismos reconhecidos como mais importantes são a adsorção e precipitação. Segundo Galarneau e Gehr (1997), Kim *et al.* (2002), Razali *et al.* (2007) o principal mecanismo de remoção de fósforo pelo lodo de ETA é a adsorção. Yang *et al.* (2006) avaliaram a remoção de fósforo de solução sintética pelo lodo de ETA e identificaram a adsorção como principal mecanismo de remoção, sendo a precipitação química o mecanismo responsável pela outra parcela da remoção de fósforo observada. Os autores observaram que a capacidade de adsorção foi afetada pelo pH, devido à variação da carga superficial do lodo, sendo que a eficiência de remoção foi maior em valores de pH próximos a 4,0, condição em que o lodo apresenta carga superficial positiva e, portanto, maior capacidade adsorptiva. Foi observado que durante a adsorção do fósforo ao lodo de ETA houve aumento na concentração de sulfato, cloreto e matéria orgânica e do pH, sugerindo a ocorrência de troca de ligantes durante o processo. Recentemente, foi publicada uma revisão sobre o uso do lodo como adsorvente para remoção de fósforo de efluente doméstico (MUISA *et al.*, 2020).

Baseado nos trabalhos apresentados, é evidente o potencial de uso do lodo de ETA para o tratamento de efluentes, podendo ser obtidas não apenas as eficiências desejadas para a remoção de fósforo, mas também a redução do volume de lodo de ETA a ser tratado, transportado e disposto, além da melhor tratabilidade do lodo gerado na ETE e menores gastos com a aquisição de produtos químicos para o tratamento de efluentes, devido à substituição do reagente de alumínio comercial pelo lodo de ETA.

2.4.4 Recuperação de coagulantes e reúso no tratamento de efluentes

A recuperação de coagulantes do lodo de ETA é um processo estudado desde os anos 1900, quando Jewell patenteou um processo para recuperação de sulfato de alumínio a partir da reação do lodo com ácido sulfúrico. Segundo Roberts e Roddy (1960), em um dos primeiros estudos publicados sobre o tema, com a recuperação de coagulante do lodo de sulfato de alumínio foi possível obter economia de até 70% em comparação ao que seria gasto utilizando sulfato de alumínio comercial como coagulante.

Fulton (1974) propôs um processo para recuperação de coagulante do lodo de sulfato de alumínio empregando um adensador, seguido da adição de ácido sulfúrico e sedimentação para separação das fases líquida (coagulante recuperado) e sólida (lodo a ser tratado e disposto). O tratamento da fase sólida consistia em neutralizar o lodo com cal e desaguamento em filtro prensa, sendo a fase líquida retornada à ETA e a fase sólida final destinada a um aterro sanitário. O autor destaca que os custos com o tratamento da fase sólida foram bastante reduzidos, pois o volume a ser tratado era menor e, devido à remoção do hidróxido de alumínio, o lodo foi desaguado mais facilmente em filtro prensa. O menor volume da fase sólida final resultou também em menores custos de transporte e disposição final.

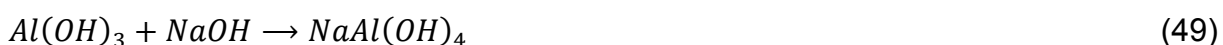
O processo de recuperação de coagulantes é quimicamente simples, envolvendo a adição de ácido ou base ao lodo. O hidróxido de alumínio possui natureza anfotérica, ou seja, é solúvel em meios ácidos e em meios básicos (ROBERTS e RODDY, 1960). O alumínio do hidróxido de alumínio pode, portanto, ser resolubilizado na forma de alumínio livre e, ou das espécies hidrolisadas em valores de pH mais baixos ou na forma de íon aluminato em valores de pH mais elevados (Figura 1). A formação de sulfato de alumínio a partir da reação do hidróxido de alumínio com ácido sulfúrico pode ser representada como na Equação 48.



Na prática, doses maiores que a predita pela estequiometria da reação são necessárias, pois o ácido sulfúrico adicionado é também consumido pela hidrólise da matéria orgânica, pela reação com a alcalinidade presente no lodo e para o ajuste de pH em valores próximos a 2,0 (ROBERTS e RODDY, 1960; FULTON, 1974). O uso

de ácido clorídrico para recuperação de coagulante foi avaliado em outros trabalhos, no entanto, apesar da eficiência similar em termos de dose e percentual de coagulante recuperado, considerando os custos dos dois ácidos, a recuperação com ácido sulfúrico apresenta maior viabilidade econômica (AWWA, 1991).

A recuperação de coagulantes também pode ser feita com a adição de base ao hidróxido de alumínio, resultando na formação de aluminato de sódio (Equação 49).



Comparativamente aos estudos envolvendo a recuperação de coagulantes via ácida, há poucos estudos sobre a recuperação de coagulantes por adição de bases. Resultados de Wang e Yang (1975) e Masschelein, Devleminck e Genot (1985) demonstraram a viabilidade da recuperação de coagulantes com a adição de hidróxido de sódio, no entanto, os elevados valores de pH necessários, as doses bem acima da requerida estequiometricamente e maior concentração de matéria orgânica no coagulante recuperado obtido por esse método, limitaram seu uso à apenas escala de bancada (AWWA, 1991). O uso de cal hidratada, embora atrativo devido ao baixo custo, resultou em baixas eficiências de recuperação de alumínio devido à baixa solubilidade do cálcio nas faixas de pH estudadas e à formação de precipitados aluminato de cálcio (WANG e YANG, 1975).

A eficiência do processo de recuperação de coagulantes pode ser mensurada conhecendo-se a concentração de alumínio presente do lodo e analisando a concentração de alumínio no sobrenadante após o processo de recuperação do coagulante. O alumínio presente no lodo é oriundo de duas fontes principais: (i) da adição de coagulantes no tratamento de água e (ii) dos sólidos presentes na água bruta (por exemplo, argilas). Portanto, eficiências de remoção de 100% dificilmente serão atingidas e nem mesmo são necessárias para que todo alumínio adicionado como coagulante seja recuperado do lodo (AWWA, 1991). As principais características que afetam a recuperação de coagulantes são a concentração de sólidos do lodo; o pH da mistura após a adição de ácido sulfúrico; o tempo de reação entre o lodo e o ácido; a intensidade da mistura (gradiente de velocidade) do lodo com o ácido e; o processo de separação de fases (AWWA, 1991).

Durante o processo de recuperação de coagulantes não apenas o alumínio (ou ferro) é ressolubilizado, mas também alguns poluentes como metais pesados, fósforo e matéria orgânica (XU *et al.*, 2009). Os primeiros estudos relacionados à recuperação de coagulantes apresentavam como proposta o reúso desses coagulantes na própria ETA em que o lodo foi gerado. Trabalhos posteriores revelaram preocupação dos autores com relação à adição de matéria orgânica e metais à água potável, enfatizando, no entanto, que essas características não impedem o reúso dos coagulantes para o tratamento de efluentes (XU *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2012; NAIR e AHAMMED, 2014).

Ishikawa *et al.* (2007) avaliaram o uso do coagulante recuperado do lodo misto de sulfato de alumínio e PAC para o tratamento de efluente doméstico bruto. O uso do coagulante recuperado resultou em maiores eficiências de remoção de DQO e principalmente de fósforo quando comparado aos coagulantes comerciais sulfato de alumínio e PAC. Considerando apenas os custos com produtos químicos, a recuperação de coagulantes mostrou-se mais vantajosa que a compra de coagulantes comerciais.

Xu *et al.* (2009) compararam a recuperação de coagulantes a partir de lodo de ETA e também de lodo de ETE. Não foram observadas grandes diferenças entre os coagulantes com relação ao percentual de recuperação de alumínio, porém o lodo de ETA demandou menos tempo de reação para o processo de recuperação e o lodo de ETE apresentou maior redução do volume de lodo ao final do processo. Os coagulantes recuperados foram empregados em ensaios de bancada simulando o Tratamento Primário Quimicamente Assistido, sendo obtidas eficiências de remoção de turbidez, DQO e fósforo total similares entre os coagulantes recuperados e comparáveis à do sulfato de alumínio comercial. Os autores identificaram que ao longo dos ciclos de recuperação o percentual de coagulante recuperado diminuiu ligeiramente e que a concentração de matéria orgânica aumentou. Cabe destacar que apesar da elevada remoção de fósforo obtida com o coagulante recuperado (>94%) no tratamento primário, a quantidade de fósforo remanescente pode não ser suficiente para atender a demanda da população microbológica na etapa secundária de tratamento (JENKINS, FERGUSON e MENAR, 1971), sendo recomendada a adição de reagentes apenas após o tanque de aeração (OMOIKE e VAN LOON, 1999).

Nair e Ahammed (2014) avaliaram a recuperação de coagulante de lodo de ETA que empregava PAC e sulfato de alumínio como coagulante. Usando a metodologia de superfície de resposta com delineamento Box-Behnken, os autores avaliaram o efeito da concentração de sólidos no lodo, do pH e do tempo de mistura sobre o percentual de recuperação de coagulantes. A recuperação atingiu valores máximos com emprego de concentração de sólidos de 0,5%, pH 2,0 e tempo de mistura de 30 minutos. Embora o pH de 1,0 tenha resultado em maiores percentuais de recuperação, os autores destacam a necessidade de grande consumo de ácido sulfúrico para reduzir o pH até esse valor. A eficiência do coagulante recuperado do lodo de PAC foi comparada com a eficiência do PAC comercial para o tratamento de efluente de reator UASB. Com a aplicação de dose de coagulante recuperado de 25 mg Al L⁻¹ foram obtidas eficiências de remoção de cerca de 90%, 70% e 80% de fosfato, DQO e turbidez, respectivamente, enquanto que para o PAC comercial atingir eficiências similares foi necessária aplicação de 40 mg Al L⁻¹. Tal como Nair e Ahammed (2014), Ahmad, Ahmad e Alam (2021) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para otimização da recuperação de coagulante do lodo de ETA e, simultaneamente, a remoção de turbidez, no entanto, considerando o reúso no tratamento de água.

Os mecanismos de remoção de fósforo pelo coagulante recuperado não se encontram muito explorados na literatura; no entanto, tal como para a precipitação de fósforo com sulfato de alumínio ou lodo de ETA, os mecanismos predominantes são a precipitação química e a adsorção. Keeley *et al.* (2016) avaliaram a remoção de fósforo de efluente doméstico bruto com coagulantes recuperados em comparação com o sulfato férrico comercial. Os coagulantes avaliados foram: (i) lodo desaguado (14%), (ii) lodo diluído (2,8%), (iii) lodo acidificado e (iv) lodo acidificado e ultrafiltrado. Nos ensaios cinéticos, foi avaliada a remoção de fósforo em dois momentos: dois minutos e uma hora após a adição do reagente de ferro. Os autores concluíram que o coagulante acidificado e ultrafiltrado apresentou desempenho mais similar ao do coagulante comercial em comparação aos demais, que apresentaram eficiência de remoção de fósforo menor. Para o sulfato férrico comercial, a maior parte da remoção de fósforo ocorreu nos primeiros dois minutos, ou seja, a remoção ocorreu por meio de um mecanismo mais rápido, provavelmente, a precipitação química. Para os coagulantes recuperados a adsorção teve maior importância, mas cerca de 50% da remoção ocorreu nos

primeiros dois minutos de reação e as eficiências obtidas foram bem inferiores às obtidas com o coagulante comercial. Foi observado que a intensidade de mistura influenciou a eficiência de remoção de fósforo diferentemente para cada um dos coagulantes testados. Para o sulfato férrico comercial, cujo principal mecanismo de remoção é a precipitação química, o aumento da intensidade de mistura até 75 s^{-1} propiciou maior remoção de fósforo e os flocos obtidos apresentaram maior tamanho. O uso dos coagulantes recuperados resultou em menores tamanhos dos flocos formados e a intensidade de mistura ótima apresentou valores menores (5 s^{-1}), sendo que nesse caso o mecanismo de adsorção foi de maior importância. Os autores enfatizaram que os menores tamanhos de floco obtidos com os coagulantes recuperados podem resultar em baixas eficiências de remoção quando o processo de separação de fases é a sedimentação. Os resultados revelam, portanto, que dependendo dos reagentes metálicos utilizados e mecanismos de remoção predominantes, as condições de mistura, floculação e sedimentação serão diferentes e devem ser adequadas à cada situação específica.

Não foram encontrados outros estudos com abordagem similar à de Keeely *et al.* (2016), em que foi avaliada a influência das variáveis hidráulicas na eficiência de remoção de poluentes para os diferentes reagentes de alumínio (sulfato de alumínio comercial, lodo de ETA e coagulante recuperado).

Por fim, cabe considerar que o termo “floculação” não soa adequado ao caso do tratamento com lodo de ETA, uma vez que o precipitado já está pré-formado e não sofre o processo de aglomeração de partículas; no entanto, seja por questões de terminologia mais comum ou por questões práticas (análise e discussão comparativa dos reagentes de alumínio), no presente trabalho o processo de mistura do lodo de ETA com o efluente de suinocultura com gradientes de velocidade mais baixos do que na etapa de mistura rápida (ou seja, a “mistura lenta”) será denominado “floculação”.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ETA UFV

A Universidade Federal de Viçosa (UFV) é abastecida pelo ribeirão São Bartolomeu, sendo que a captação é realizada após dois represamentos consecutivos, conferindo à água bruta características de baixa turbidez ao longo da maior parte do ano. A UFV possui uma estação de tratamento de água (ETA UFV) onde o tratamento é realizado em ciclo completo utilizando sulfato de alumínio como coagulante. A ETA UFV contém um decantador circular com remoção manual e intermitente de lodo (Figura 4).

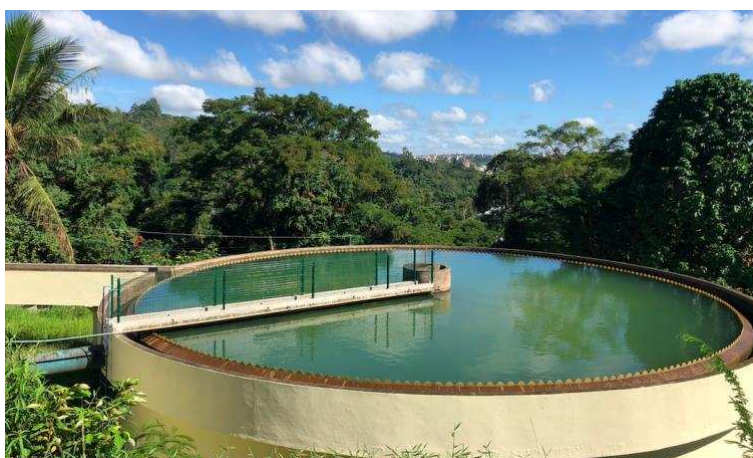


Figura 4. Decantador convencional - ETA UFV

3.2 Coleta, armazenamento e caracterização das amostras de lodo da ETA UFV

O lodo da ETA UFV foi coletado do decantador por meio de um sifão com uma mangueira de 1" e armazenado em reservatórios de 80 L (Figura 5). Antes da realização dos ensaios de recuperação do coagulante e dos ensaios de tratabilidade (itens 3.5, 3.6.1 e 3.6.2) foi realizada a caracterização do material por meio de análises de pH, DQO, concentração de sólidos e metais, tal como descrito no item 3.4. As análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2017).



Figura 5. Coleta do lodo da ETA UFV com mangueira, sifão e reservatório

3.3 Coleta, armazenamento e caracterização do efluente de suinocultura

A UFV possui duas granjas de suinocultura em seu *campus* Viçosa, sendo uma na Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão (UEPE) em Suinocultura e outra na UEPE de Melhoramento de Suínos. Cada granja possui uma ETE com sistema de tratamento composto por desarenador, biodigestor anaeróbico, lagoa aerada e decantador secundário. Na tubulação de passagem entre a lagoa aerada e o decantador secundário são aplicados sulfato de alumínio e polímero. As unidades da ETE da UEPE em Suinocultura, onde foram coletadas as amostras de efluente secundário, estão representadas na Figura 6.

Devido à presença de alumínio no efluente final da ETE da suinocultura, não foi possível realizar a coleta no decantador secundário. Portanto, as amostras de efluente de suinocultura (20 L) foram coletadas na saída da lagoa aerada em um reservatório e decantadas em um decantador de bancada (Figura 7) antes da realização dos ensaios de tratabilidade. Para a sedimentação dos sólidos foi simulada uma velocidade de sedimentação de $1,7 \text{ cm min}^{-1}$ ($\text{TAS} = 25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (METCALF e EDDY, 2013)), por meio da coleta do efluente em um ponto 22 cm abaixo da superfície do líquido após 13 minutos de sedimentação. O efluente secundário decantado foi caracterizado em termos das seguintes variáveis: pH, alcalinidade, sólidos suspensos (fixos e voláteis), DQO e espécies do fósforo, tal como descrito no item 3.4. A preservação das amostras e as análises de caracterização do efluente foram

realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2017).



Figura 6. Estação de tratamento de efluentes da UEPE em Suinocultura UFV - unidades de tratamento e detalhe do ponto de coleta de amostras



Figura 7. Reservatório utilizado para coleta do efluente secundário de suinocultura (a) e decantador de bancada (b, c)

3.4 Métodos analíticos

As análises de pH, alcalinidade, sólidos e espécies de fósforo foram realizadas no Laboratório de Controle da Qualidade da Água (LCQA) da ETA UFV.

3.4.1 pH

A análise de pH foi feita utilizando pHmetro Digimed DM-2P, calibrado semanalmente. A análise era realizada imediatamente após a coleta do lodo ou efluente de

suinocultura, após o ensaio de recuperação de coagulante e no início e ao fim dos ensaios de tratabilidade, tal como preconizado pelo método 4500-H⁺ B (APHA, AWWA e WEF, 2017).

3.4.2 Alcalinidade

A alcalinidade do efluente secundário (decantado) de suinocultura foi determinada por titulação com ácido sulfúrico. As amostras foram analisadas imediatamente após a coleta do efluente, segundo o método 2320 B (APHA, AWWA e WEF, 2017).

3.4.3 Concentração de sólidos

A concentração de sólidos no lodo de ETA, no coagulante recuperado e no efluente de suinocultura (efluente secundário decantado e após os ensaios de tratabilidade) foi determinada por gravimetria. Foram determinados os teores de sólidos totais, fixos e voláteis para o lodo de ETA; para o efluente de suinocultura e coagulante recuperado, foram analisados os sólidos suspensos (totais, fixos e voláteis). Para a determinação da fração em suspensão, foi realizada previamente à filtração da amostra em filtro de fibra de vidro; para a determinação da fração fixa, foi realizada a calcinação das amostras a 550 °C. As amostras foram armazenadas sob refrigeração (4°C) no escuro e analisadas em período inferior a sete dias, tal como recomendado pelo método 2450 (APHA, AWWA e WEF, 2017).

3.4.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO do lodo de ETA, do coagulante recuperado e do efluente de suinocultura (secundário e após os ensaios de tratabilidade) foi realizada por refluxo fechado e colorimetria. As amostras foram armazenadas sob refrigeração (4°C) no escuro e analisadas em período inferior a sete dias, tal como recomendado pelo método 5220 D (APHA, AWWA e WEF, 2017). Todas as análises de DQO foram feitas para a fração total (solúvel + particulada), ou seja, sem filtração prévia das amostras.

3.4.5 Fósforo

A determinação das diferentes espécies de fósforo no efluente de suinocultura (secundário e após os ensaios de tratabilidade) e do fósforo total no coagulante recuperado foi realizada pelo método do cloreto estanoso. As amostras foram armazenadas sob refrigeração, no escuro e analisadas em período inferior a 48 horas, tal como recomendado pelo método 4500-P D (APHA, AWWA e WEF, 2017). Todas

as análises de fósforo foram feitas para a fração total (solúvel + particulada), ou seja, sem filtração prévia das amostras.

A análise das diferentes espécies de fósforo consiste em duas etapas: (i) conversão da forma de interesse em ortofosfatos e; (ii) determinação da concentração de ortofosfatos por colorimetria (APHA, AWWA e WEF, 2017)

3.4.5.1 Fósforo reativo ($P_{reativo}$)

A fração de fósforo que responde à análise colorimétrica sem prévia hidrólise ou digestão é denominada fósforo reativo, que representa, aproximadamente, o fósforo presente na forma de ortofosfatos. A determinação do fósforo reativo pelo método 4500-P D envolve a formação do ácido molibdofosfórico e sua redução pelo cloreto estano, formando o complexo azul de molibdênio, que é quantificado por colorimetria.

3.4.5.2 Fósforo hidrolisável

A fração hidrolisável do fósforo total representa, aproximadamente, os polifosfatos presentes em uma amostra. A determinação do fósforo hidrolisável envolve sua conversão a ortofosfatos pela reação com ácido sulfúrico a 95 °C por 90 minutos e, na sequência, análise do fósforo reativo, tal como descrito no item anterior. A partir da concentração obtida, subtraindo a concentração de ortofosfatos anteriormente determinada, é quantificada a fração hidrolisável do fósforo.

3.4.5.3 Fósforo total (P_{total})

A determinação do fósforo total evolui a conversão das diferentes espécies de fósforo presentes em ortofosfatos e a quantificação da concentração de fósforo reativo, tal como descrito no item 3.4.5.1. Para a conversão das frações orgânicas e condensadas do fósforo para ortofosfatos foi realizada a digestão com ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados.

3.4.5.4 Fósforo orgânico (P_{org})

O fósforo total de uma amostra corresponde à soma das frações reativa, hidrolisável e orgânica. A partir da determinação de fósforo total e subtraindo as concentrações de fósforo hidrolisável e fósforo reativo, é obtida a concentração de fósforo orgânico das amostras.

3.4.5.5 *Carbono orgânico total (COT)*

Duas amostras de coagulante recuperado e três amostras de lodo de ETA foram analisadas para COT, utilizando um instrumento Shimadzu TOC SSM 5000, método 5310 B (APHA, AWWA e WEF, 2017).

3.4.6 Metais

As análises de metais (alumínio e ferro) foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica do Departamento de Solos da UFV. As amostras sólidas (lodo de ETA) e aquosas (coagulante recuperado) foram preparadas para a análise de acordo com as metodologias descritas nos itens a seguir. Para evitar danos ao nebulizador do espectrômetro de chama, as amostras de lodo digeridas para análise de metais foram filtradas em filtro de papel quantitativo faixa preta.

3.4.6.1 *Fase sólida (lodo de ETA)*

As amostras de lodo foram inicialmente secas em estufa a 105 °C e peneiradas na malha de 0,075 mm (200 mesh), para posterior digestão segundo método EPA 3050B (USEPA, 1996). Esse método é uma digestão forte que permite a determinação dos elementos ambientalmente disponíveis, não se tratando, portanto, de uma digestão total da amostra. A digestão é realizada com o uso de ácido nítrico concentrado, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico concentrado.

3.4.6.2 *Fase líquida (coagulante recuperado)*

O preparo das amostras foi realizado de acordo com o método EPA 3010A (USEPA, 1992). Esse método consiste na digestão forte da amostra com ácido nítrico concentrado e posterior refluxo com ácido clorídrico, sendo o mais adequado para amostras líquidas contendo sólidos em suspensão, tal como o coagulante recuperado.

3.5 Experimento preliminar - Recuperação de coagulante

3.5.1 Avaliação da influência do gradiente de velocidade e tempo de mistura sobre a recuperação de coagulante

Os ensaios para recuperação de coagulante foram realizados no LCQA da DAG/UFV. A recuperação de coagulantes foi feita via ácida (pH = 2,0) utilizando ácido sulfúrico 0,4 N como solução extratora, sendo que o lodo utilizado (lodo fresco, armazenado

nos reservatórios) teve sua concentração de sólidos previamente ajustada para 2,0% com água decantada (Figura 8). A concentração de ácido sulfúrico e os volumes de ácido (0,75 L) e de lodo (1,25 L a 2,0%) utilizados resultaram em uma razão de 4,63 kg H₂SO₄/kg Al durante os ensaios de recuperação do coagulante.

Os ensaios foram realizados em *Jar Test* (Figura 9), com variação do gradiente de velocidade (G_m) de 100 a 200 s⁻¹ (86 a 170 RPM) e do tempo de mistura (T_m) de 5 a 20 minutos. As condições experimentais e as faixas de valores dos fatores testados foram adotadas com base na literatura (AWWA, 1991; CHENG *et al.*, 2012; NAIR e AHAMMED, 2014; CABRAL, 2018). Para a separação de fases, foi utilizado tempo de decantação de 40 minutos (determinado em experimento preliminar como o menor tempo para que a manta de sólidos remanescentes estivesse abaixo do ponto de coleta nos jarros). Cabe salientar que o tempo para separação de fases no processo de recuperação de coagulante é pouco importante, uma vez que o processo de recuperação, geralmente, ocorre em batelada.



Figura 8. Lodo de ETA bruto (à esquerda) e após o ajuste para a concentração de sólidos de 2,0% (direita)



Figura 9. Ensaios de jarros para recuperação de coagulantes: amostras de lodo de ETA após a adição de ácido sulfúrico (esquerda), durante a separação de fases (centro) e após a separação de fases (direita)

As combinações dos fatores G_m e T_m testadas foram determinadas com base no delineamento composto central de face centrada, inteiramente casualizado com quatro repetições no ponto central (Tabela 2). No total, foram nove tratamentos testados em 12 ensaios. A melhor combinação de G_m e T_m determinada nesse experimento foi utilizada para a produção do coagulante recuperado empregado nos ensaios de tratabilidade descritos nos itens 3.6.1 e 3.6.2.

Tabela 2. Matriz do delineamento para o Experimento preliminar

Ensaio	Gradiente (s^{-1})*	Tempo (minutos)*
1	100 (-1)	5 (-1)
2	100 (-1)	20 (1)
3	200 (1)	5 (-1)
4	200 (1)	20 (1)
5	100 (-1)	12,5 (0)
6	200 (1)	12,5 (0)
7	150 (0)	5 (-1)
8	150 (0)	20 (1)
9	150 (0)	12,5 (0)
10	150 (0)	12,5 (0)
11	150 (0)	12,5 (0)
12	150 (0)	12,5 (0)

*os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no delineamento composto central de face centrada

3.5.2 Avaliação da qualidade do coagulante recuperado

Ao final dos ensaios de recuperação via ácida, a qualidade do coagulante recuperado foi avaliada com relação às seguintes variáveis: pH, SST, DQO, fósforo total e metais, conforme descrito no item 3.4. As análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2017). Com os valores de concentração de alumínio na amostra sólida (lodo de ETA) e concentração de alumínio presente no coagulante recuperado, foi calculado o percentual de alumínio recuperado em cada ensaio.

3.6 Experimentos para avaliação da tratabilidade do efluente secundário de suinocultura

Foram realizados dois experimentos para avaliação da tratabilidade do efluente secundário de suinocultura: o primeiro, para avaliar a influência da dose de reagente de alumínio e do pH de mistura sobre a eficiência de remoção de fósforo; o segundo, para avaliação das condições de mistura e floculação (gradiente de velocidade e tempo) sobre a remoção de fósforo. De forma a melhor caracterizar a remoção de fósforo, no primeiro experimento foi avaliada a remoção não apenas de fósforo total, mas também das diferentes espécies presentes no efluente (reativa, hidrolisável e orgânica). É importante destacar que os fatores estudados nos Experimentos I e II são independentes por natureza: dose e pH são variáveis operacionais, enquanto que tempo e gradiente de mistura e floculação são parâmetros hidráulicos, relacionados ao dimensionamento das unidades de tratamento. Todos os ensaios foram realizados para três reagentes de alumínio: lodo de ETA (lodo fresco, armazenado em reservatórios), coagulante recuperado e sulfato de alumínio comercial. O sulfato de alumínio foi utilizado para complementar a avaliação das eficiências obtidas com os reagentes de alumínio recuperados (lodo de ETA e coagulante recuperado), ou seja, a avaliação não foi feita apenas com base nos valores brutos de eficiência de remoção obtidos com os reagentes recuperados, mas também comparativamente aos valores obtidos com o sulfato de alumínio comercial.

O sulfato de alumínio foi considerado como referência por ser um dos reagentes de alumínio mais utilizados na precipitação de fósforo (BANU *et al.*, 2008), por atingir elevadas eficiências de remoção e apresentar custo baixo (YANG *et al.*, 2010), além de ser o coagulante mais utilizado para o tratamento de água no Brasil (CAPELETE e BRANDÃO, 2013). Considerando que o sulfato de alumínio é o coagulante mais comumente utilizado em ETA, o lodo de sulfato de alumínio é, portanto, o lodo de ETA mais comum.

O objetivo dos experimentos foi avaliar a remoção de fósforo pelos reagentes de alumínio. Conforme relatado por Omoike e van Loon (1999) e Szabó *et al.* (2008), a matéria orgânica compete com o fósforo pelo alumínio; portanto, de forma a minimizar o efeito inibitório da matéria orgânica sobre a remoção de fósforo e, conseqüentemente, reduzir a dose de reagente aplicada ao efluente de suinocultura, foi simulado o tratamento terciário do efluente, ou seja, adição do reagente de alumínio

após a saída do decantador secundário. Apesar do objetivo do tratamento empregado ter sido a remoção de fósforo, como os reagentes recuperados continham concentração considerável de sólidos e elevada DQO, em todos os ensaios foi avaliada também a eficiência de remoção de SST e DQO do efluente secundário de suinocultura.

3.6.1 Experimento I - Avaliação da influência da dose do reagente de alumínio e do pH sobre a remoção de fósforo

Foram realizados ensaios de jarros com variação simultânea da dose do reagente de alumínio (razão molar Al/P) e do pH do efluente de suinocultura após a mistura. Foram testadas combinações dos fatores D (dose) e pH de acordo com delineamento composto central de face centrada, inteiramente casualizado, com seis repetições no ponto central. Foram testados os seguintes valores: doses (Al/P) de 1 a 3 e pH de 5,0 a 8,0, totalizando nove tratamentos, 14 ensaios por reagente de alumínio e 42 ensaios para o Experimento I como um todo (Tabela 3).

Para a obtenção dos valores desejados de pH após a mistura, foi realizada uma simulação das doses aplicadas em béquer de 100 mL contendo efluente secundário de suinocultura, medindo-se o pH após a adição do reagente de alumínio; dessa forma foi possível prever a correção necessária (volume de ácido ou base) de acordo com o delineamento planejado. Na execução dos ensaios do Experimento I, a correção do pH foi feita com a adição de HCl ou NaOH imediatamente antes da adição da dose do reagente de alumínio.

Entre os reagentes de alumínio testados, o coagulante recuperado foi o que apresentou a menor concentração de alumínio ($1.000 \text{ mg Al L}^{-1}$). Para que essa variável não interferisse na interpretação dos resultados, a concentração de alumínio do sulfato de alumínio e do lodo de ETA foram ajustadas para $1.000 \text{ mg Al L}^{-1}$ antes da realização dos ensaios. O sulfato de alumínio foi preparado a partir de uma solução concentrada isenta de ferro (50% (m/m) de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$); o lodo de ETA diluído foi preparado a partir do lodo de ETA bruto (lodo fresco, armazenado nos reservatórios), por meio da diluição com água decantada, considerando a concentração de sólidos do lodo e percentual de alumínio dos sólidos. Cabe destacar que, considerando a concentração dos reagentes de alumínio, a concentração de fósforo presente no efluente secundário de suinocultura e as doses Al/P propostas, o

volume de reagente de alumínio adicionado foi no máximo 10% do volume dos jarros (2 L).

O tratamento simulado foi composto pelas etapas de: (i) mistura rápida por 20 segundos, com gradiente de 300 s^{-1} ; (ii) floculação por 15 minutos, com gradiente de 40 s^{-1} ; e (iii) decantação por 5 minutos ($v_s = 1,4 \text{ cm min}^{-1}$; $TAS = 20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), sendo esses valores adotados com base em recomendações de literatura (WANG *et al.*, 2005). Após os ensaios, amostras de cada jarro foram coletadas e analisadas para determinação, do pH, DQO, SST e das espécies de fósforo, tal como descrito no item 3.4. A eficiência de remoção de DQO, de SST e das diferentes espécies de fósforo, foi calculada a partir da concentração inicial no efluente secundário (decantado) de suinocultura.

Tabela 3. Matriz do delineamento para o Experimento I

Ensaio	Dose Al/P *	pH *
1	1 (-1)	5,0 (-1)
2	3 (1)	5,0 (-1)
3	1 (-1)	8,0 (1)
4	3 (1)	8,0 (1)
5	2 (0)	5,0 (-1)
6	2 (0)	8,0 (1)
7	1 (-1)	6,5 (0)
8	3 (1)	6,5 (0)
9	2 (0)	6,5 (0)
10	2 (0)	6,5 (0)
11	2 (0)	6,5 (0)
12	2 (0)	6,5 (0)
13	2 (0)	6,5 (0)
14	2 (0)	6,5 (0)

*os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no delineamento composto central de face centrada

3.6.2 Experimento II - Avaliação da influência das condições de mistura e floculação sobre a remoção de fósforo

Com base nos resultados do Experimento I e na fixação das condições adequadas de pH e dose, foram realizados ensaios de jarros para avaliar a influência das variáveis hidráulicas de tratamento (tempo e gradiente de mistura; tempo e gradiente de floculação) sobre a eficiência de remoção de fósforo, DQO e SST pelos três reagentes de alumínio estudados. As combinações dos fatores T_m (tempo de mistura rápida), G_m (gradiente de mistura rápida), T_f (tempo de floculação) e G_f (gradiente de floculação) foram determinadas com base em delineamento inteiramente casualizado, fatorial 2^4 , sem repetições. A faixa de valores testados foram: $10 \text{ s} \leq T_m \leq 30 \text{ s}$, $200 \text{ s}^{-1} \leq G_m \leq 400 \text{ s}^{-1}$, $2 \text{ min} \leq T_f \leq 15 \text{ min}$ e $30 \text{ s}^{-1} \leq G_f \leq 50 \text{ s}^{-1}$, totalizando 16 tratamentos, 16 ensaios por reagente de alumínio e 48 ensaios para o Experimento II com um todo (Tabela 4). Para separação de fases, tal como no Experimento I, foi empregada $v_s = 1,4 \text{ cm min}^{-1}$ ($TAS = 20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

Tabela 4. Matriz do delineamento para o Experimento II

Ensaio	Tempo de mistura (s)*	Gradiente de mistura (s^{-1})*	Tempo de floculação (min)*	Gradiente de floculação (s^{-1})*
1	10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)
2	30 (1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)
3	10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)
4	30 (1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)
5	10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)
6	30 (1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)
7	10 (-1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)
8	30 (1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)
9	10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	50 (1)
10	30 (1)	200(-1)	2 (-1)	50 (1)
11	10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)
12	30 (1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)
13	10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)
14	30 (1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)
15	10 (-1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)
16	30 (1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)

*os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no fatorial 2^4

Após os ensaios, amostras de cada jarro eram coletadas e analisadas para determinação de fósforo total, pH, DQO e SST, tal como descrito no item 3.4. A eficiência de remoção de fósforo total, DQO e SST foi calculada a partir da concentração inicial no efluente secundário (decantado) de suinocultura.

3.7 Análises estatísticas

Considerando os delineamentos descritos nos itens anteriores, foram ajustadas superfícies de respostas aos resultados de cada um dos Experimentos (preliminar, I e II). A significância dos coeficientes dos modelos obtidos foi avaliada pelo teste t de Student, com $\alpha = 5\%$, utilizando as variáveis na forma codificada. Para a conversão dos fatores na escala original para escala codificada, considerando os delineamentos aplicados, foi utilizada a seguinte relação:

$$x_{cod} = \frac{X_i - X_0}{X_{+1} - X_0} \quad (50)$$

Em que:

x_{cod} = valor da variável X na escala codificada

X_i = valor da variável X na escala original

$i = -1$ (limite inferior), 0 (ponto central), $+1$ (limite superior)

X_{+1} = limite superior do intervalo de valores da variável X na escala original

X_0 = ponto central do intervalo de valores da variável X na escala original

Para cada variável resposta analisada, inicialmente, foi ajustado um modelo completo de segunda ordem para os Experimentos preliminar e I (Equação 51), e completo de primeira ordem para o Experimento II (Equação 52):

$$y = \beta_0 + \beta_1 a_{cod} + \beta_2 b_{cod} + \beta_{11} a_{cod}^2 + \beta_{22} b_{cod}^2 + \beta_{12} a_{cod} b_{cod} + \varepsilon \quad (51)$$

$$y = \beta_0 + \sum_1^4 \beta_i x_{i-cod} + \sum_1^4 \sum_{i \neq j} \beta_{ij} x_{i-cod} x_{j-cod} + \varepsilon \quad (52)$$

Posteriormente, a avaliação dos modelos foi realizada retirando-se progressivamente os termos (β_{ij}) não significativos seguindo o princípio da hierarquia (interação e quadrático > linear) (RIBEIRO JÚNIOR, 2012; MONTGOMERY, 2013). Nos

Experimentos preliminar e I, o modelo final ajustado (contendo apenas os termos significativos) foi avaliado por meio da ANOVA (*Analysis of Variance*), pela análise da regressão e da falta de ajuste (*lack of fit*), a 5% de significância. Além disso, foi testada se a pressuposição da ANOVA de resíduos normalmente distribuídos foi satisfeita por meio do teste de Kolmogorov-Smirnov.

Cabe destacar que os modelos ajustados foram utilizados apenas para auxiliar no entendimento e explicação dos resultados obtidos nos respectivos experimentos, ou seja, não houve intenção de generalização dos modelos como modelos preditivos, aplicáveis a outros conjuntos de dados.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* R versão 3.2.1 e os pacotes *rsm* e *FrF2*. Os gráficos de contorno foram obtidos com o pacote *graphics*.

3.8 Fluxograma das etapas de desenvolvimento do estudo

Na Figura 10 estão representadas esquematicamente as etapas do trabalho.

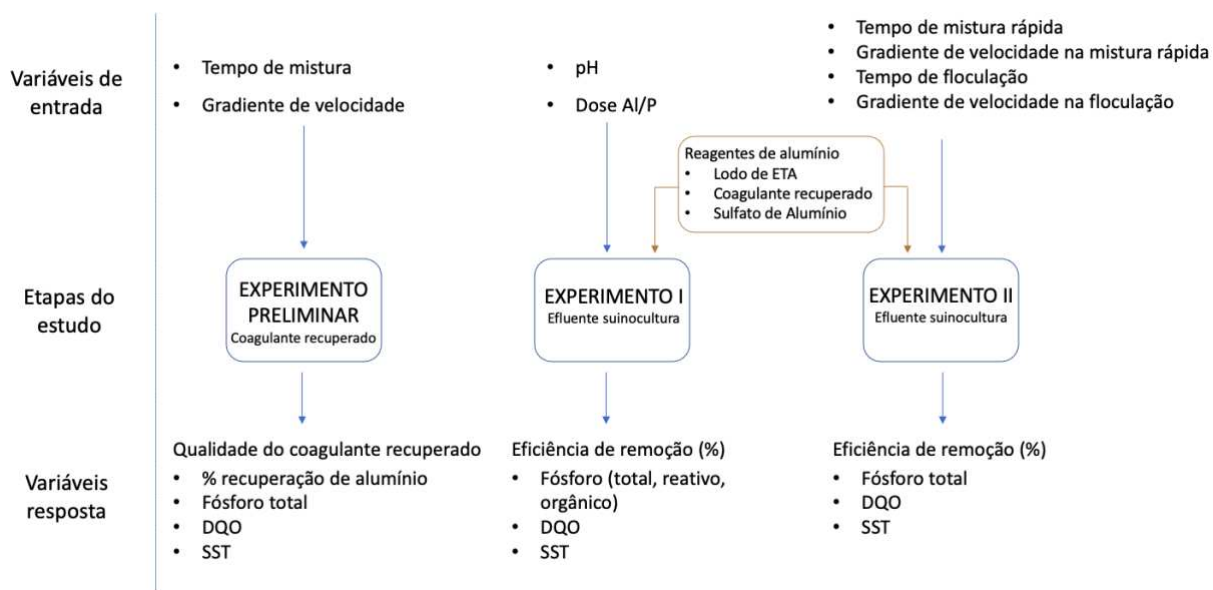


Figura 10. Representação esquemática das etapas do estudo

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimento preliminar

4.1.1 Caracterização do lodo da ETA UFV

As características do lodo bruto da ETA UFV utilizado para os ensaios de recuperação de coagulante são apresentadas na Tabela 5. No entanto, conforme descrito no item 3.5.1, a concentração de lodo foi ajustada para 20.000 mg L⁻¹ (2,0%) antes da realização dos ensaios de recuperação.

Tabela 5. Características do lodo (bruto) da ETA UFV

Característica	Valor*
Concentração de sólidos (mg L ⁻¹)	29.821 ± 917
Fração de sólidos voláteis (%)**	32 ± 1,9
DQO (mg L ⁻¹)	9.146 ± 1.173
COT (mg L ⁻¹)	2.462 ± 155
Alumínio (mg L ⁻¹)	3.822 ± 98
Ferro (mg L ⁻¹)	2.204 ± 126
Fósforo (mg L ⁻¹)	42,6 ± 1,9
pH	7,0 ± 0,1

* média ± desvio padrão; n = 12

** (sólidos voláteis/ sólidos totais) x 100

As características avaliadas do lodo não apresentaram grande variabilidade. A ETA UFV possui apenas uma unidade de decantação, com limpeza manual, sendo necessária retirada do decantador de operação durante o procedimento de descarte do lodo. Para evitar a interrupção do abastecimento de água, o descarte de lodo é feito apenas em períodos de menor demanda de água, por exemplo, durante férias escolares ou feriados prolongados, o que resulta no acúmulo de lodo por períodos superiores a 180 dias. No presente trabalho, devido ao tempo elevado de armazenamento do lodo no decantador (269 dias), a concentração de sólidos apresentou valores elevados ($\approx 3,0\% = 30.000 \text{ mg L}^{-1}$). Cerca de um terço dos sólidos correspondeu à fração volátil e a DQO foi alta, com valores de até 10.000 mg L⁻¹, assim como a concentração de COT de quase 2.500 mg L⁻¹. Presume-se que concentração de alumínio encontrada seja referente, principalmente, ao alumínio adicionado à água bruta como coagulante; por sua vez, ferro e fósforo presentes no lodo devem corresponder, principalmente, às frações removidas da água bruta; isso

porque o método utilizado para a digestão do lodo (EPA 3050B) permite determinar apenas as frações ambientalmente disponíveis, ou seja, não inclui o alumínio ou ferro da estrutura de silicatos dos sólidos presentes na água bruta e o sulfato de alumínio utilizado na ETA UFV é isento de ferro.

O lodo de ETA, dependendo das características de cada manancial, pode apresentar elevadas concentrações de poluentes, como metais pesados. Neste trabalho não foram analisados outros metais além de alumínio e ferro no lodo da ETA UFV. Cabral (2018) analisou metais pesados no lodo da ETA UFV por ICP-OES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente), utilizando o método de digestão EPA 3050B. As análises de arsênio, cádmio e chumbo, elementos de maior toxicidade, resultaram em valores abaixo do limite de detecção; para cromo, cobre, níquel, vanádio e zinco foram encontradas concentrações de: 0,67 mg Cr L⁻¹, 0,40 mg Cu L⁻¹; 0,16 mg Ni L⁻¹; 1,11 mg V L⁻¹ e 1,0 mg Zn L⁻¹.

Como destacado no item 3.6.1, para o Experimento I, os reagentes de alumínio sofriam uma diluição de pelo menos dez vezes após a aplicação da dose para precipitação de fósforo do efluente de suinocultura. A Resolução CONAMA nº 430 (2011), que dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes, estabelece limites para cobre, níquel e zinco (1,0 mg Cu L⁻¹; 2,0 mg Ni L⁻¹; e 5,0 mg Zn L⁻¹) superiores aos valores encontrados no lodo da ETA UFV; para o cromo, mesmo considerando a forma hexavalente que possui menor valor limite para lançamento (0,1 mg Cr L⁻¹), após a diluição do lodo pela aplicação da dose no efluente de suinocultura, apresentaria valor de no máximo 0,067 mg Cr L⁻¹. Portanto, nas condições empregadas neste estudo, o uso do lodo de ETA e, por raciocínio análogo, o uso do coagulante recuperado, não resultariam em concentrações de metais no efluente final superiores ao estabelecido pela Resolução nº CONAMA 430. Embora o ácido sulfúrico utilizado para a recuperação de coagulante possa conter alguma concentração de metais, devido à concentração de ácido sulfúrico utilizada (0,4 N) e à proporção de ácido para lodo de ETA (0,75 L: 1,25 L) a concentração de metais presentes no ácido concentrado sofria uma diluição de cerca de 200 vezes no processo de recuperação, portanto, não impactando a qualidade final do coagulante recuperado em termos de concentração de metais.

4.1.2 Avaliação da influência das condições de mistura sobre a recuperação de coagulante

Os resultados brutos do Experimento preliminar e das análises estatísticas discutidas nessa seção estão apresentados em detalhes no Apêndice A e Apêndice B deste trabalho, respectivamente.

O gradiente de velocidade e o tempo de mistura não exerceram efeito significativo sobre a recuperação de alumínio e a solubilização de ferro, sendo obtidas médias de 62,5% e 41,9%, respectivamente. As concentrações médias de alumínio e ferro no coagulante recuperado foram, respectivamente, 1.001 mg L⁻¹ e 384 mg L⁻¹. O percentual de recuperação de alumínio relativamente baixo pode ter explicação em dois fatores principais: (i) a concentração de sólidos do lodo utilizada; (ii) a razão de H₂SO₄/Al empregada.

Nair e Ahammed (2014) obtiveram recuperação de alumínio de 62,7% a partir de lodo de sulfato de alumínio em condições otimizadas (tempo de mistura = 30 minutos; pH = 2,0; concentração de sólidos do lodo = 0,5%). Os autores observaram decréscimo no percentual de alumínio recuperado com o aumento da concentração de sólidos do lodo; no entanto, caso o objetivo seja obter maior concentração de alumínio no coagulante recuperado, o uso de maiores concentrações de sólidos no lodo pode ser mais indicado. A concentração de metal afeta a efetividade do coagulante e aspectos operacionais relativos à dosagem do produto. Neste trabalho foi utilizada concentração de sólidos de 2,0% para a realização dos ensaios de recuperação do coagulante, de forma a obter concentração de alumínio de pelo menos 1.000 mg L⁻¹, ainda que o percentual de recuperação não fosse tão elevado. Nessas condições, a concentração de alumínio obtida neste estudo (1.001 mg L⁻¹) foi superior à obtida por Nair e Ahammed (2014) (685 mg L⁻¹) e o percentual de recuperação foi similar, apesar da maior concentração de sólidos do lodo e menores tempos de mistura empregados neste estudo.

A razão H₂SO₄/Al aplicada foi uma tentativa de dosar a demanda estequiométrica de ácido sulfúrico (1,5 mol H₂SO₄/mol Al ou 5,45 kg H₂SO₄/kg Al – Equação 48) com base no conteúdo de alumínio do lodo e também para obter um valor de pH final do coagulante recuperado próximo a 2,0. No entanto, houve limitações quanto à frequência de realização das análises de alumínio devido à rotina de análises de alumínio por FAAS do laboratório do DPS-UFV (as amostras só eram analisadas após

o acúmulo de, pelo menos, 100 amostras). Portanto, a dose de ácido sulfúrico teve de ser determinada com base no resultado de uma única análise da concentração de alumínio do lodo. Nessa amostra de lodo, a concentração de alumínio encontrada foi de 10% (m/m), enquanto que a média de concentração de alumínio das doze amostras de lodo (analisadas após a conclusão de todos os ensaios) utilizadas no Experimento preliminar foi de 12,7% (m/m). Devido a essas limitações experimentais, a dose de ácido sulfúrico aplicada resultou em uma razão H_2SO_4/Al de 1,3 mol H_2SO_4/mol Al ou 4,63 kg H_2SO_4/kg Al e em pH final do coagulante recuperado de 2,2. Considerando a demanda estequiométrica de ácido sulfúrico pelo alumínio, com a razão H_2SO_4/Al aplicada seria possível a recuperação de no máximo 85% do alumínio do lodo. Além disso, mesmo quando a recuperação é realizada aplicando-se a demanda estequiométrica de ácido sulfúrico, outras demandas de ácido (por exemplo, para solubilização de outros metais) fazem com que a recuperação de alumínio não alcance 100%.

O principal objetivo dessa etapa do trabalho foi avaliar a influência das condições de mistura na recuperação, usando um delineamento estatístico que permitisse determinar os efeitos principais do gradiente de velocidade e tempo de mistura, bem como o efeito da interação entre esses fatores. Com relação à intensidade da mistura, o objetivo foi definir um gradiente de velocidade para o dimensionamento de reatores para a recuperação de coagulantes, visto que na literatura os valores disponíveis (resultados de experimentos em escala de bancada) são reportados em RPM (rotações por minuto), não sendo facilmente transponíveis para escala plena. Cheng *et al.* (2012) avaliaram o efeito de diferentes intensidades de mistura (20 a 120 RPM) sobre a recuperação de alumínio do lodo em um reator de 0,5 L e observaram que houve aumento da recuperação com o aumento da rotação até 80 RPM, usando 20 minutos de tempo de mistura. No presente trabalho, a intensidade de mistura não exerceu efeito significativo sobre a recuperação de coagulante. É possível que a faixa de valores de gradiente testada (100 a $200\ s^{-1}$) estivesse além do valor de gradiente referente às 80 RPM usado por Cheng *et al.* (2012), não exercendo, portanto, influência na recuperação de alumínio. Com relação ao tempo de mistura, a *American Water Works Association* (AWWA) recomenda que ensaios sejam conduzidos para determinação do tempo ótimo de mistura para cada lodo específico; no entanto, tempos entre 10 e 20 minutos tendem a ser adequados para maioria dos

lodos. Além disso, há relatos de até 80% de recuperação em período de 5 minutos em ensaios de laboratório e de tempo de detenção de 10 minutos em reatores de recuperação em escala plena (AWWA, 1991). Xu *et al.* (2009) obtiveram eficiência de recuperação de 80% de alumínio do lodo de ETA após 30 minutos de mistura; após 10 minutos a recuperação já alcançava 70%. Cheng *et al.* (2012) também observaram aumento na recuperação de alumínio com o aumento do tempo de mistura até 20 minutos. Nair e Ahammed (2014) concluíram que o tempo de mistura (entre 10 e 30 minutos) influenciou a recuperação de coagulante de maneira mais ou menos intensa, dependendo do pH e da concentração de sólidos; em todos os casos, foi observado aumento da recuperação de alumínio com o aumento do tempo de mistura. Apesar da faixa de valores de tempo de mistura testada no presente trabalho (5 a 20 minutos) ser similar à empregada nos trabalhos citados, não foi observada influência do tempo de mistura sobre a recuperação de alumínio. Possivelmente, as condições empregadas nos ensaios de recuperação de coagulante no presente trabalho foram tais que o tempo de mistura viesse influenciar a recuperação de alumínio apenas para tempos inferiores a 5 minutos (não testados), não sendo obtida maior recuperação de alumínio com o aumento do tempo a partir desse valor.

Considerando que o gradiente de velocidade e o tempo de mistura não exerceram influência na recuperação de alumínio do lodo de ETA, as condições definidas para a produção do coagulante recuperado foram: gradiente de velocidade de 100 s^{-1} e tempo de mistura de 5 minutos. A definição desses valores foi baseada em questões econômicas, pois o uso de valores menores de gradiente de velocidade durante menor período de tempo acarreta em menor consumo de energia para o processo de recuperação.

Embora o gradiente de velocidade e o tempo de mistura não tenham influenciado a recuperação de coagulante, esses fatores afetaram a qualidade do coagulante recuperado em termos de SST, DQO e fósforo total, conforme detalhado nos itens a seguir.

4.1.2.1 Sólidos suspensos totais (SST)

A concentração de SST variou significativamente em função das combinações de gradiente de velocidade (G_m) e tempo de mistura empregadas (T_m). O modelo final obtido é representado pela Equação 53 e na Figura 11.

$$SST = 247,25 + 0,0131G_m^2 - 2,96G_m + 0,0489T_m^2 - 1,04T_m + 0,0453G_mT_m \quad (53)$$

$$R^2 = 0,99; R_{ajustado}^2 = 0,98$$

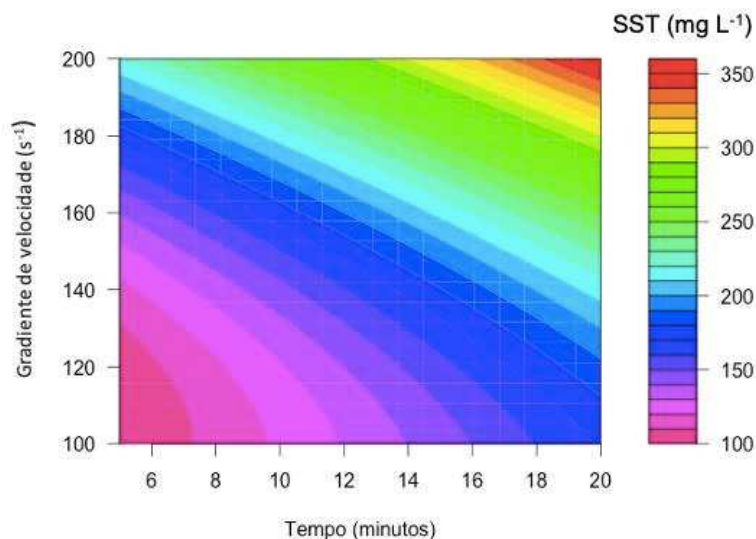


Figura 11. Estimativas da concentração de sólidos suspensos totais (SST) no coagulante recuperado em função do tempo de mistura e do gradiente de velocidade

Apesar do modelo quadrático obtido e do efeito da interação de gradiente e tempo serem significativos, a interpretação do modelo é simples. Dentro da faixa de valores dos fatores testados, observou-se aumento da concentração de sólidos suspensos seja com o aumento do gradiente de velocidade ou do tempo de mistura, ou de ambos. A concentração de sólidos suspensos variou de 100 a 350 mg L⁻¹. O coeficiente de determinação (R^2) indica o quanto da variabilidade de uma variável resposta é explicada pelo modelo e deve ser próximo a 1,0 (RIBEIRO JÚNIOR, 2012). Como o R^2 aumenta com o aumento do número de fatores do modelo (significativos ou não), o uso do R^2 ajustado ($R_{ajustado}^2$) é preferido, pois este reflete também o número de fatores incluídos no modelo (MONTGOMERY, 2013). Os elevados valores de R^2 e $R_{ajustado}^2$ indicam que a concentração de SST é fortemente influenciada pela variação do gradiente de velocidade e, ou do tempo de mistura.

4.1.2.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO do coagulante recuperado variou significativamente em função do gradiente de velocidade (G_m), porém, o tempo de mistura (T_m) não exerceu influência significativa. O modelo obtido é representado pela Equação 54 e na Figura 12.

$$DQO = 1622,3 + 0,03G_m^2 - 8,48G_m \quad (54)$$

$$R^2 = 0,65; R_{ajustado}^2 = 0,56$$

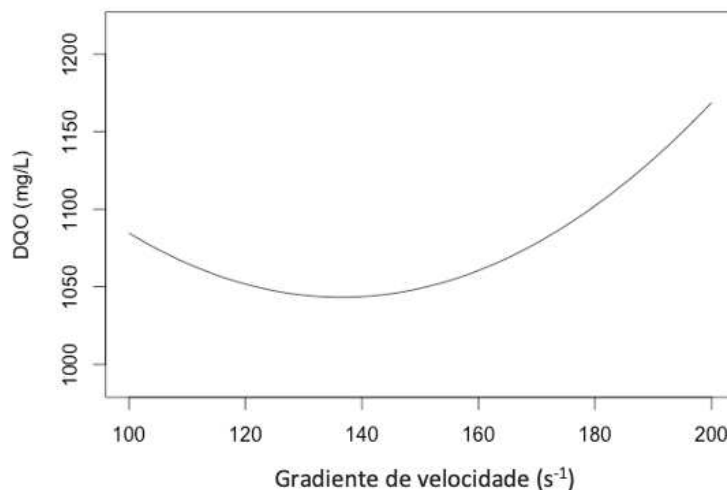


Figura 12. Estimativas da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no coagulante recuperado em função do gradiente de velocidade

Diferentemente da concentração de sólidos suspensos, a DQO do coagulante recuperado apresentou menores valores ($\approx 1040 \text{ mg L}^{-1}$) para gradientes de mistura intermediários, aumentando 50 mg L^{-1} com a diminuição do gradiente para 100 s^{-1} e aumentando 100 mg L^{-1} com o aumento do gradiente para 200 s^{-1} . Para a DQO, o $R_{ajustado}^2$ obtido foi mais baixo (0,56) quando comparado ao obtido na análise para SST. Isso significa que as variações observadas nos valores de DQO são menos explicadas pelas variações dos fatores do modelo (nesse caso, apenas o fator gradiente de velocidade) e outros fatores não controlados podem ter influenciado os valores de DQO do coagulante recuperado.

4.1.2.3 Fósforo total

A concentração de fósforo total (P) do coagulante recuperado variou significativamente em função do tempo de mistura (T_m), porém, o gradiente de velocidade (G_m) não exerceu influência significativa. O modelo obtido é representado pela Equação 55 e na Figura 13.

$$P = 6,77 + 0,047T_m \quad (55)$$

$$R^2 = 0,41; R_{ajustado}^2 = 0,35$$

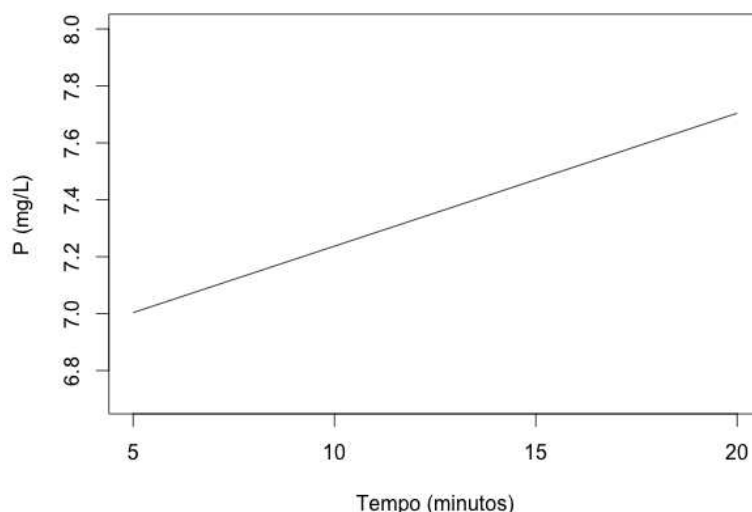


Figura 13. Estimativas da concentração de fósforo total (P) no coagulante recuperado em função do tempo de mistura

Tal como observado para a concentração de sólidos suspensos, a concentração de fósforo total aumentou com aumento do tempo de mistura. O aumento do tempo de mistura de 5 para 20 minutos proporcionou aumento de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo total no coagulante recuperado. O coeficiente de determinação obtido foi baixo, indicando que a variabilidade das concentrações de fósforo no coagulante recuperado é pouco explicada pela variação dos fatores do modelo (nesse caso, apenas o tempo de mistura). Além disso, a faixa de valores de concentração de fósforo observada foi bem estreita ($7,0$ a $7,7 \text{ mg P L}^{-1}$), exercendo pouca influência sobre a qualidade final do coagulante recuperado.

4.1.3 Qualidade final do coagulante recuperado

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a efetividade do coagulante recuperado para remoção de fósforo em tratamento terciário de efluente de suinocultura. Considerando que o efluente secundário já teve grande parte da matéria orgânica e dos sólidos suspensos removidos nas etapas de tratamento anteriores e que o objetivo do tratamento proposto é a remoção de fósforo, é desejável que o coagulante recuperado apresente valores baixos de DQO, SST e fósforo. Em uma análise para avaliação das frações particulada e solúvel da DQO e do fósforo, foi observado que toda a DQO e todo o fósforo estavam presentes na forma solúvel no coagulante recuperado. O coagulante recuperado apresentou ainda elevada concentração de COT: 306 mg L^{-1} .

As condições de mistura (gradiente de velocidade = 100 s^{-1} e tempo = 5 minutos) definidas para a maior recuperação de alumínio foram as mesmas que proporcionaram os menores valores de concentração de SST e de fósforo total. Além disso, nessas condições, a DQO do coagulante recuperado foi apenas 50 mg L^{-1} superior ao menor valor de DQO obtido nas condições de mistura avaliadas. Portanto, conclui-se que as condições definidas para produção de coagulante recuperado em termos da recuperação de alumínio proporcionaram também uma melhor qualidade do produto, considerando o posterior uso no tratamento de efluente secundário de suinocultura.

4.2 Experimento I

4.2.1 Características do efluente secundário de suinocultura

As características do efluente secundário utilizados para os ensaios do Experimento I são apresentados na Tabela 6. Os valores apresentados foram obtidos após a decantação do efluente coletado da lagoa aerada.

Tabela 6. Características do efluente secundário (decantado) de suinocultura utilizado no Experimento I

Parâmetro	Concentração (mg L ⁻¹)						pH
	DQO	SST	P _{total}	P _{reativo}	P _{orgânico}	Alcalinidade	
Média	391	113	41,9	38,4	3,5	1571	8,3
Desvio padrão	151	74	7,2	7,8	1,6	456	0,2

n = 7

O efluente secundário de suinocultura, apesar da elevada remoção de DQO e SST ao longo das etapas de tratamento (na ETE em escala plena, pré-coleta), ainda apresentou elevados valores de DQO e fósforo: médias de 391 mg DQO L⁻¹ e 41,9 mg P_{total} L⁻¹, sendo a maior parte do fósforo presente no efluente correspondente à fração reativa (≈ 90%). O pH do efluente se apresentou em valores elevados (> 8,0), assim como a alcalinidade total: 1571 mg CaCO₃ L⁻¹. Com exceção de dois valores, a concentração de sólidos apresentou valores baixos, com quase todos os valores inferiores a 100 mg SST L⁻¹.

Nas análises realizadas para determinação da fração hidrolisável do fósforo, foram obtidos valores idênticos aos encontrados nas análises para a determinação da fração reativa. Esses resultados revelam a ausência de polifosfatos no efluente secundário de suinocultura. Cabe observar que na limpeza dos locais de criação dos suínos (feitas quinzenalmente) é utilizada apenas água e para a desinfecção é utilizado um sal quaternário de amônio (Ourofino CB30®), sendo que as informações no site do fabricante do produto indicam a ausência de fósforo em sua composição. Os polifosfatos são oriundos de produtos de limpeza, como detergentes e sabão em pó (KRAUSE, 2018). Como não são utilizados produtos contendo polifosfatos na suinocultura, estes não foram encontrados no efluente e, portanto, não foi possível a avaliação de sua remoção pelos reagentes de alumínio.

A legislação brasileira não impõe limites de concentração de fósforo para o lançamento de efluentes; no entanto, as condições de lançamento devem ser tais que, após a mistura com o corpo receptor, não sejam ultrapassados os limites da classe do corpo receptor (CONAMA, 2005; 2011). O limite de concentração de fósforo em corpo receptor classe 2, no melhor dos cenários (ambiente lótico), é $0,1 \text{ mg P L}^{-1}$; portanto, dependendo do grau de diluição no corpo receptor, é necessário atingir baixas concentrações de fósforo total no efluente final da suinocultura. Considerando uma concentração final de $1,0 \text{ mg P L}^{-1}$ e a concentração inicial do efluente secundário de suinocultura $\geq 30 \text{ mg P L}^{-1}$ (Tabela 6), eficiências superiores a 95% seriam necessárias para a conformidade com os limites referentes a um corpo receptor de classe 2, considerando um fator de diluição de 10.

4.2.2 Desempenho dos reagentes de alumínio no tratamento do efluente secundário de suinocultura

Neste item são apresentados os modelos e as respectivas superfícies de resposta para os reagentes de alumínio utilizados. Os resultados brutos do Experimento I e os resultados das análises estatísticas são apresentados no Apêndice A e Apêndice B deste documento, respectivamente.

4.2.2.1 *Lodo de ETA*

Aos dados de eficiência de remoção de fósforo total (y) obtidos com o lodo de ETA foi ajustado um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 51). Inicialmente, foi aplicada ANOVA para verificar a adequabilidade do modelo quadrático para descrever os dados de remoção de fósforo total. Pelo teste F ($\alpha = 5\%$), a falta de ajuste do modelo (*lack of fit* (LOF)) foi não significativa e o teste F para o modelo de segunda ordem foi significativo (APÊNDICE B). No entanto, o teste t de Student ($\alpha = 5\%$) revelou a inclusão de termos não significativos no modelo. Seguindo o princípio da hierarquia dos efeitos (interação e quadrático > linear), os termos não significativos do modelo foram retirados um a um até a obtenção do modelo final contendo apenas termos significativos.

Para o lodo de ETA, os termos significativos foram β_1 e β_{11} (Equação 51), portanto, o modelo final obtido (escala original) foi:

$$y = 28,33 - 13,35D + 6,02D^2 \quad (56)$$

$$R^2 = 0,89; R^2_{ajustado} = 0,87$$

Além disso, o teste de Kolmogorov-Smirnov para avaliar se os resíduos do modelo apresentado na Equação 56 seguem distribuição normal resultou em $p_{valor} = 0,89$, ou seja, não significativo e satisfazendo a pressuposição de normalidade da distribuição dos erros experimentais.

O modelo apresentado na Equação 56 foi utilizado para gerar a curva apresentada na Figura 14.

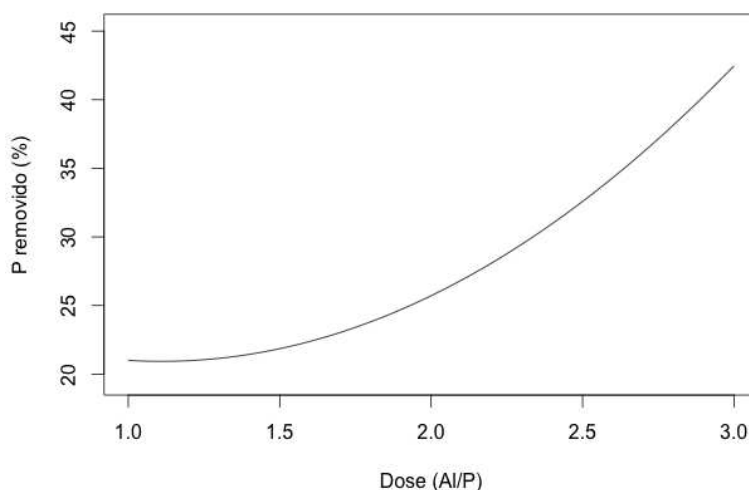


Figura 14. Ilustração gráfica do modelo de estimativa de remoção de fósforo total do efluente de suinocultura com uso de lodo de ETA em função da dose molar (Al/P)

Como se pode observar, não houve efeito significativo de interação (dose x pH) nem do pH sobre a eficiência de remoção de fósforo total pelo lodo de ETA. A dose, expressa pela razão molar Al/P, exerceu influência significativa sobre a remoção de fósforo total, sendo que o aumento da dose resultou em incremento na eficiência de remoção de fósforo total. A remoção máxima obtida foi de 42,5% para a dose Al/P = 3, sendo esta eficiência de remoção insuficiente para garantir valores baixos de fósforo residual no efluente final de suinocultura. Embora a interpretação do modelo indique aumento da eficiência de remoção de fósforo com o aumento da dose para valores acima de 3, alguns fatos observados em campo merecem consideração. Com exceção de alguns experimentos em que a remoção de SST foi de cerca de 30%, na maioria dos ensaios houve aumento na concentração de sólidos no efluente (dados

não apresentados). Portanto, ainda que o aumento da dose aumente a remoção de fósforo total, esse aumento provavelmente contribuirá para o aumento da concentração de sólidos do efluente.

Na literatura, não foram encontrados relatos do aumento da concentração de sólidos no efluente após o tratamento com lodo de ETA. Nos trabalhos de Kim *et al.* (2002), Yang *et al.* (2006) e Razali *et al.* (2007), a remoção de fósforo pelo lodo de ETA foi avaliada por meio de ensaios de adsorção, nos quais as amostras foram filtradas ao fim dos ensaios, ou seja, eliminando os sólidos suspensos presentes ao final do processo. Chao (2006) e Galarneau e Gehr (1997) não fizeram a determinação de sólidos no efluente final. Somente nos experimentos de Galarneau e Gehr (1997) e Nair e Ahammed (2015) foi utilizado lodo fresco (na forma úmida) coletado em decantador (sem qualquer tratamento), tal como no presente estudo. Galarneau e Gehr (1997) avaliaram a remoção de fósforo de um efluente obtido na saída do desarenador de uma ETE em escala plena. No entanto, como o efluente bruto apresentava baixas concentrações de fósforo total ($< 3,0 \text{ mg L}^{-1}$) menores doses de lodo de ETA foram necessárias para atingir as doses Al/P adequadas para obtenção de maior remoção de fósforo. Além disso, o elevado tempo de sedimentação empregado (30 minutos) pode ter favorecido uma maior remoção de sólidos. Apesar dessas considerações, a remoção de fósforo obtida pelos autores com a dose Al/P de 3 foi de cerca de 45% de fósforo reativo, bem similar à obtida no presente estudo para o fósforo reativo (47%).

Nair e Ahammed (2015) avaliaram a remoção de DQO e turbidez de um efluente de reator UASB com o uso do lodo de ETA. Nos experimentos, juntamente com o lodo de ETA foi dosado PAC para auxiliar a coagulação e impedir que partículas remanescentes do lodo de ETA permanecessem no efluente final. O trabalho de Nair e Ahammed (2015) não deixa claro, no entanto, se o objetivo inicial foi empregar o lodo e o PAC conjuntamente ou se, a partir de observações com baixa eficiência do tratamento em termos de remoção de sólidos, foi adicionado o PAC numa tentativa de solucionar o problema dos sólidos suspensos remanescentes após o tratamento. Em experimentos preliminares, os autores observaram que a remoção de sólidos aumentou com o aumento da dose de lodo até $15 \text{ g}_{\text{lodo}} \text{ L}^{-1}$, diminuindo cada vez mais com o aumento da dose após esse valor. Não foi possível calcular a razão Al/P utilizada nos experimentos de Nair e Ahammed (2015), pois a dose de lodo foi

expressa em termos de $g_{\text{lodo}} L^{-1}$ e, ao final, foi apresentada apenas a eficiência de remoção de fosfatos em condições otimizadas (79%), dado que o objetivo dos autores foi avaliar a remoção de turbidez e DQO do efluente de reator UASB pelo lodo de ETA e não foram realizadas análises de fósforo para todos os experimentos executados.

Com relação à remoção de fósforo reativo pelo lodo de ETA no presente trabalho, tal como observado para o fósforo total, apenas a dose exerceu influência significativa sobre a eficiência de remoção ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,84$) (APÊNDICE B). A remoção de fósforo reativo pelo lodo de ETA foi bem similar à remoção de fósforo total, devido principalmente a dois fatores: (i) das espécies de fósforo presentes em efluentes, os fosfatos são os mais facilmente removidos (BARTH *et al.*, 1976; GALARNEAU e GEHR, 1997; RAZALI *et al.*, 2007); (ii) em efluentes secundários, a maior parte do fósforo total está na forma de fosfatos devido à conversão dos polifosfatos e fósforo orgânico em fosfatos ao longo das etapas biológicas de tratamento (JENKINS, FERGUSON e MENAR, 1971; BARTH *et al.*, 1976). Como mostrado na Tabela 6, o efluente secundário utilizado no presente estudo continha cerca de 90% do fósforo na forma de fosfato (fósforo reativo), ou seja, grande parte da remoção de fósforo total foi devida à remoção de fósforo reativo. A remoção de fósforo orgânico se mostrou bastante inconsistente e, portanto, os resultados de remoção não foram apresentados para o lodo de ETA.

Não foi observado efeito significativo da dose e do pH sobre a remoção de DQO pelo lodo de ETA (APÊNDICE B). Os valores foram bastante variáveis, evidenciando que outros fatores podem ter afetado a remoção de DQO. A eficiência de remoção variou entre 10,8% a 47,6%, com valor médio de 28,6%. Durante experimentos preliminares, Nair e Ahammed (2015) observaram as mais baixas eficiências de remoção de DQO na faixa de pH de 6,0 a 8,0, com valores de 27% para a menor dose ($5 g_{\text{lodo}} L^{-1}$) e 55% com a maior dose testada ($15 g_{\text{lodo}} L^{-1}$). Cabe destacar que o lodo (não diluído) utilizado nos ensaios de jarros realizados no presente estudo apresentava DQO média de mais de $9000 mg L^{-1}$ (Tabela 5), portanto, partículas remanescentes do lodo no efluente de suinocultura tratado podem ter contribuído para o aumento da DQO final e, conseqüentemente, resultado em uma baixa eficiência de remoção.

Em suma, o uso de lodo de ETA resultou em baixa eficiência de remoção de DQO e frequentemente aumentou a concentração de sólidos do efluente secundário de suinocultura. A remoção de fósforo total máxima foi de 42,5% com aplicação de dose

Al/P de 3, sendo que esse valor de eficiência se deve principalmente à remoção de fósforo reativo.

4.2.2.2 Coagulante recuperado

Aos dados de remoção de fósforo total (y) pelo coagulante recuperado foi ajustado um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 51). Assim como foi feito para o lodo de ETA, foi avaliada a falta de ajuste e a significância do modelo obtido. Como a falta de ajuste foi não significativa e o modelo significativo (APÊNDICE B), foram retirados progressivamente os termos não-significativos do modelo até a obtenção do modelo final apresentado na Equação 57, função da dose de coagulante recuperado (D) e do pH (escala original).

$$y = 51,78 + 45,6D - 8,58D^2 - 2,48pH \quad (57)$$

$$R^2 = 0,91; R^2_{ajustado} = 0,88$$

O resultado do teste de Kolmogorov-Smirnov ($p_{valor} = 0,29$) permitiu concluir que os resíduos do modelo apresentado na Equação 57 seguem distribuição normal. O modelo apresentado na Equação 57 foi utilizado para gerar a superfície de resposta apresentada na Figura 15.

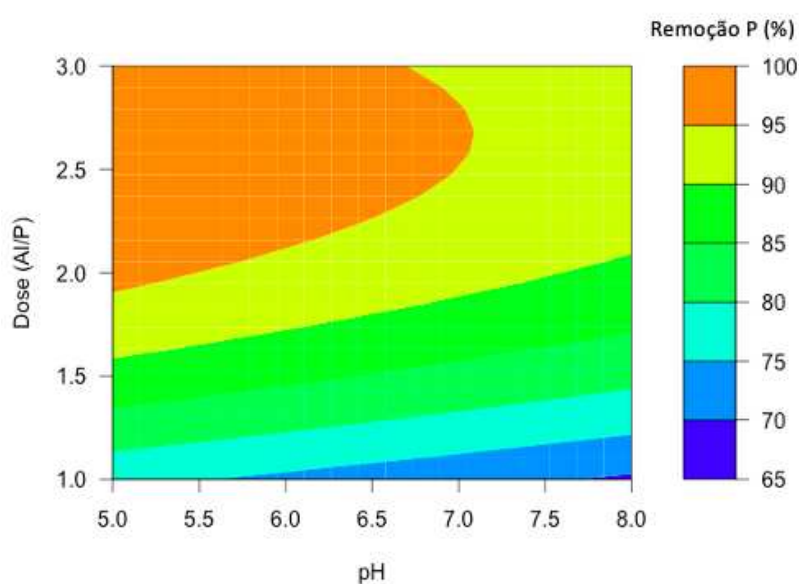


Figura 15. Ilustração gráfica do modelo de estimativa de remoção de fósforo total do efluente de suinocultura com uso de coagulante recuperado em função do pH de mistura e da dose molar (Al/P)

Assim como para o lodo de ETA, não foi observado efeito significativo da interação dose x pH sobre a remoção de fósforo. No entanto, o pH influenciou a remoção de fósforo pelo coagulante recuperado, sendo que maiores eficiências de remoção foram obtidas em valores mais baixos de pH (5,0). A dose exerceu efeito significativo sobre a remoção de fósforo, sendo que eficiência de remoção foi maior quanto maior a dose aplicada. A eficiência de remoção variou de $\approx 70\%$ com dose de 1 (Al/P) e pH 8,0, até $\approx 99\%$ com dose de 3 e pH 5,0, indicando ótimo desempenho do coagulante recuperado para remoção de fósforo total do efluente secundário de suinocultura. Cabe destacar que, apesar da maior remoção obtida em pH = 5,0, considerando a elevada alcalinidade do efluente secundário de suinocultura, o volume de ácido gasto para o ajuste de pH para o valor de 5,0 provavelmente acarretaria custo mais elevado do que a aplicação de uma dose mais elevada de coagulante recuperado para a obtenção da mesma eficiência sem ajuste de pH (por exemplo, dose Al/P = 3 e pH = 6,5).

Para a remoção de fósforo reativo pelo coagulante recuperado, tanto a dose (Al/P) como o pH apresentaram efeito significativo ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,94$) (APÊNDICE B). Assim como observado para o lodo de ETA, e pelos motivos já elucidados, a remoção de fósforo reativo foi quase idêntica à remoção de fósforo total do efluente de suinocultura. A remoção de fósforo orgânico também foi elevada, no entanto, foi bastante variável (de 48 a 100%); as remoções de SST (12 a 80%) e DQO (23 a 70%) também foram bastante variáveis e por vezes baixas. A dose e o pH não exerceram efeito significativo sobre a remoção de SST e sobre a remoção de DQO (APÊNDICE B); apesar do efeito significativo da dose e do pH sobre a remoção de fósforo orgânico ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,51$), foi obtida uma relação fraca, onde os valores previstos pelo modelo e os obtidos experimentalmente apresentaram elevada diferença, evidenciando que outros fatores podem ter afetado a eficiência de remoção. Tal como a remoção das outras espécies de fósforo, a remoção de fósforo orgânico foi maior para maiores doses e em menores valores de pH. Foram obtidos valores médios de remoção fósforo orgânico, SST e DQO de 80%; 42,2% e 50,4%, respectivamente.

Ishikawa *et al.* (2007) avaliaram a remoção de DQO e fósforo de efluente doméstico bruto com coagulante recuperado de um lodo misto de sulfato de alumínio e PAC. Os autores filtraram o coagulante recuperado para realização dos ensaios, bem como as

amostras de efluente após o tratamento, não tendo sido determinada a concentração de SST. Em experimento preliminar para determinação do pH para realização dos ensaios de tratabilidade não foi observado efeito do pH (na faixa de 5,0 a 8,0) sobre a remoção de fósforo e DQO, sendo obtida remoção acima de 95% e 60%, respectivamente. No entanto, cabe destacar que no experimento de Ishikawa e colaboradores foi empregada dose elevada de alumínio ($\approx 2 \times 10^{-3} \text{ mol Al L}^{-1}$ ou 58 mg Al L^{-1}), sendo que o efluente apresentava concentração de fósforo inicial de $\approx 10^{-4} \text{ mol P L}^{-1}$ ($\approx 3 \text{ mg P L}^{-1}$), resultando em razão Al/P de 20. No presente trabalho, a menor dose de alumínio aplicada foi de $\approx 10^{-3} \text{ mol Al L}^{-1}$. Como pode ser observado na Figura 3, para esse valor de dose (ou valores superiores) a concentração de alumínio é bem superior à necessária para a formação de fosfato de alumínio (pH 5,0 a 6,0) ou hidróxido de alumínio (pH 6,0 a 8,0). Esse fato pode explicar a não influência do pH sobre a remoção de fósforo nos experimentos preliminares do trabalho de Ishikawa *et al.* (2007) e a menor influência do pH para a faixa de doses testada no presente trabalho (Figura 15).

Nair e Ahammed (2014) avaliaram a remoção de DQO e fosfatos para diferentes valores de dose de coagulante recuperado em um efluente de reator UASB, sem ajuste de pH (DQO = 220 a 248 mg L^{-1} ; $P_{\text{fosfato}} = 4,4 \text{ a } 4,9 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7,4$). Para as doses Al/P de 1, 2, 3 e 6 foram obtidas eficiências de remoção de, respectivamente, 23, 28, 42 e 71% para DQO e 22, 28, 43 e 89% para fosfatos. Ishikawa *et al.* (2007) obtiveram, para doses Al/P de 1, 2, 3 e 10, eficiência de remoção de, respectivamente, 47, 51, 54 e 67% para DQO e 70, 80, 90 e 99% para fósforo total. No presente trabalho, apesar das concentrações de fósforo iniciais serem bem superiores às dos estudos citados, para as doses Al/P de 1, 2 e 3, foram obtidas eficiências de pelo menos 70, 85 e 90% para fósforo total e para fosfatos, respectivamente e remoção média de 50% para DQO. Ou seja, os resultados aqui encontrados são similares ou mesmo superiores aos reportados na literatura para as mesmas condições, evidenciando bom desempenho do coagulante recuperado no tratamento terciário do efluente de suinocultura.

4.2.2.3 Sulfato de alumínio

Aos dados de remoção de fósforo total (y) pelo sulfato de alumínio foi ajustado um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 51). Assim como foi feito para o lodo de ETA e o coagulante recuperado, foi avaliada a falta de ajuste e a significância do

modelo obtido. Como a falta de ajuste foi não significativa e o modelo significativo (APÊNDICE B), foram retirados progressivamente os termos não-significativos do modelo até a obtenção do modelo final apresentado na Equação 58, função da dose de sulfato de alumínio (D) e do pH (escala original).

$$y = 60,76 + 56,57D - 11,64D^2 - 4,97pH \quad (58)$$

$$R^2 = 0,93; R_{ajustado}^2 = 0,90$$

O resultado do teste de Kolmogorov-Smirnov ($p_{valor} = 0,95$) indicou que os resíduos do modelo apresentado na Equação 58 seguem a distribuição normal. O modelo apresentado na Equação 58 foi utilizado para gerar a superfície de resposta apresentada na Figura 16.

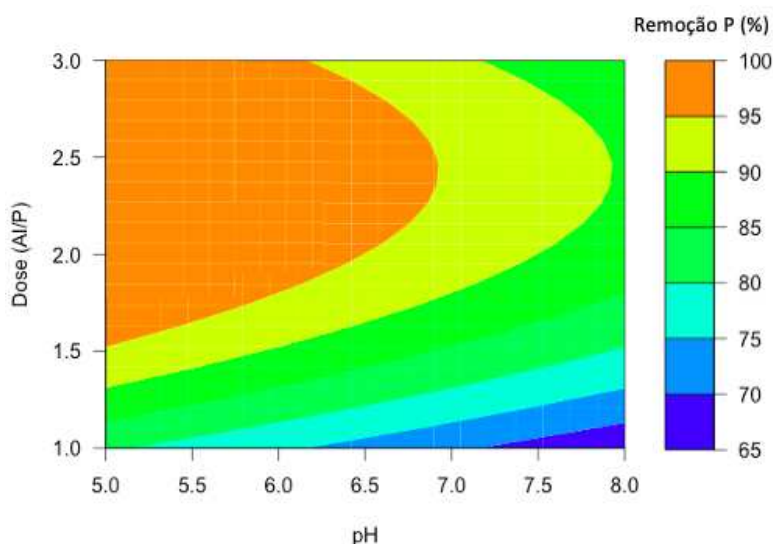


Figura 16. Ilustração gráfica do modelo de estimativa de remoção de fósforo total do efluente de suinocultura com uso de sulfato de alumínio em função do pH de mistura e da dose molar (Al/P)

Assim como para o lodo de ETA e o coagulante recuperado, não foi observado efeito significativo da interação dose x pH sobre a remoção de fósforo total pelo sulfato de alumínio. Tanto o pH quanto a dose (Al/P) influenciaram a remoção de fósforo, sendo que maiores eficiências de remoção foram obtidas em valores mais baixos de pH (5,0) e doses mais altas (3). A eficiência de remoção variou de $\approx 70\%$ para dose de 1 e pH 8,0 até $\approx 99\%$ para a dose de 3 e pH 5,0, indicando ótimo desempenho do sulfato de alumínio para a remoção de fósforo total do efluente secundário de suinocultura.

Os valores de remoção de fósforo reativo foram bem similares aos de fósforo total, variando de 70% a valores superiores a 99%; uma maior remoção foi obtida em menor pH (5,0) e com a aplicação da maior dose (3) – ($R^2_{ajustado} = 0,93$) (APÊNDICE B). O pH e a dose não exerceram efeito significativo sobre a remoção de SST, sendo obtidos valores de 12 a 88% de remoção de SST (média de 60,9%). Apesar do efeito significativo do pH sobre a remoção fósforo orgânico ($R^2_{ajustado} = 0,37$) e do efeito significativo da dose e do pH sobre a remoção de DQO ($R^2_{ajustado} = 0,59$), foram obtidas relações fracas e a eficiência de remoção variou de 64 a 100% (média de 86,4%) para o fósforo orgânico e de 34 a 79,7% para DQO (média de 58,5%). Maior remoção de fósforo orgânico foi observada em pH 6,5; para a DQO, maior remoção foi observada em menor valor de pH (5,0) e maior dose (3).

Lee *et al.* (2004) avaliaram o tratamento de efluente bruto de suinocultura por diferentes agentes precipitantes. Com sulfato de alumínio, os melhores resultados de remoção de DQO e SST foram obtidos com dose de 2.500 mg $Al_2SO_4 L^{-1}$ (≈ 200 mg Al L^{-1}) e na faixa de pH de 4,0 a 5,0. Cabe destacar que o pH reportado pelos autores é o valor inicial e não após a dosagem. Nessas condições, foi obtida remoção de DQO de cerca de 70% e de 85% SST; não foi observada grande variação de eficiência de remoção de DQO e SST na faixa de pH de 4,0 a 6,0. O efluente utilizado pelos autores continha de 150 a 220 mg P L^{-1} e com a aplicação da dose de 2.500 mg $Al_2SO_4 L^{-1}$ foi obtida remoção de fósforo de mais de 80%. Considerando uma concentração média de 185 mg P L^{-1} , a dose aplicada resultaria em razão Al/P de 1,22; a eficiência encontrada pelos autores é consistente com os resultados encontrados no presente trabalho. As eficiências de remoção de DQO e SST obtidas por Lee *et al.* (2004) foram maiores, porém, o efluente utilizado era bruto e, portanto, continha valores de DQO (10.000 a 15.000 mg L^{-1}) e SST (7.300 a 9.500 mg L^{-1}) bem mais elevados.

Georgantas e Grigoropoulou (2006) avaliaram a remoção de fósforo de efluente sintético contendo 10 mg P L^{-1} utilizando sulfato de alumínio. Mantendo o pH (após a adição do sulfato de alumínio) constante e igual a 6,0 os autores observaram aumento contínuo da eficiência de remoção de fósforo com o aumento da dose de 2 a 14 mg Al L^{-1} . Para a dose de 9 mg Al L^{-1} (razão Al/P = 1) os autores obtiveram eficiência de remoção de $\approx 65\%$, próximo ao obtido no presente estudo; para a maior dose testada (14 mg Al L^{-1} , razão Al/P = 1,6) foi obtida eficiência de remoção superior

a 95%, sendo que no presente trabalho, com a mesma dose e pH = 6,0, foram obtidos resultados similares (Figura 16). Georgantas e Grigoropoulou (2006) também avaliaram a eficiência de remoção de fósforo aplicando uma dose fixa de 5 mg Al L⁻¹ (razão Al/P = 0,57) e valores de pH de 2,0 a 12,0. Tal como observado no presente trabalho, houve pouca variação da eficiência de remoção (≈40%) na faixa de pH de 5,0 a 8,0; fora dessa faixa houve decréscimo da remoção de fósforo.

Banu *et al.* (2008), utilizando sulfato de alumínio, avaliaram a remoção de fósforo de efluente doméstico secundário de uma ETE que emprega o processo de lodos ativados. O efluente continha baixa alcalinidade, pH inicial de 6,7 e concentração de fósforo de 2,9 mg P L⁻¹. Como não foi realizado controle do pH, a dose ficou limitada a valores em que o pH final após a adição do sulfato de alumínio ficasse na faixa de 5,7 a 5,9 (faixa ótima identificada pelos autores). Com dose de ≈ 6,0 mg Al L⁻¹ (razão Al/P = 2,3) a eficiência de remoção foi de cerca de 90%. No presente trabalho, eficiências de remoção superiores a 95% foram obtidas com a aplicação da razão Al/P = 2, para valores de pH de 5,5 a 6,0. Resultados similares aos de Banu *et al.* (2008) foram obtidos por Mohammed e Shanshool (2009) utilizando efluente sintético contendo 10 mg P L⁻¹: eficiência de remoção 83% com dose de Al/P de 0,74 e pH de 5,7 a 6,0.

Os resultados obtidos neste trabalho revelam bom desempenho do sulfato de alumínio no tratamento de efluente secundário de suinocultura em termos de remoção de fósforo, DQO e SST e, além disso, foram obtidos resultados similares ou mesmo superiores aos obtidos em outros estudos aqui relatados.

4.2.3 Avaliação comparativa dos reagentes de alumínio

Neste trabalho foi avaliada a influência do pH e da dose de reagente de alumínio (de lodo de ETA e coagulante recuperado de lodo de ETA) sobre a remoção de fósforo de efluente secundário de suinocultura. Para efeito de comparação, sob as mesmas condições, foi feita a mesma avaliação com emprego de sulfato de alumínio, um reagente amplamente utilizado para remoção de fósforo por precipitação química (Banu *et al.*, 2008). Na Figura 17 estão representados os ensaios de tratabilidade realizados com os três reagentes de alumínio. Na Figura 18 é apresentado o resultado de uma das análises de SST realizadas após os ensaios de tratabilidade. Pode-se observar que o efluente tratado com lodo apresentou massa de sólidos bem maior nas

membranas, apesar do menor volume filtrado (50mL) comparativamente ao efluente tratado com sulfato de alumínio ou com coagulante recuperado (100mL).

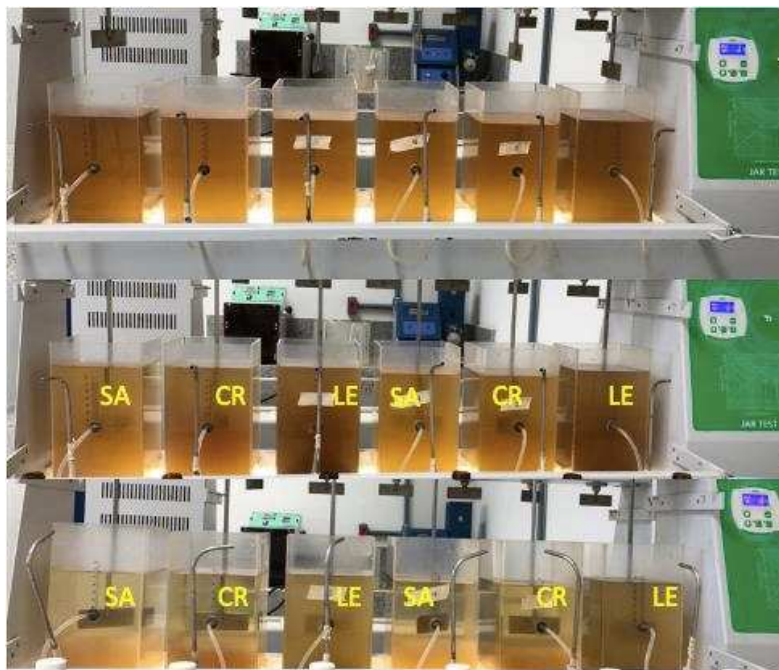


Figura 17. Ensaio de tratabilidade do Experimento I. Efluente secundário de suinocultura (acima), durante a reação com os reagentes de alumínio (centro) e após a separação de fases (abaixo). SA = sulfato de alumínio; CR = coagulante recuperado; LE = lodo de ETA



Figura 18. Aspecto das membranas da análise de SST após ensaio de tratabilidade do Experimento I. SA = sulfato de alumínio; CR = coagulante recuperado; LE = lodo de ETA

Com o sulfato de alumínio e o coagulante recuperado o pH influenciou a remoção de fósforo, sendo que o efeito do pH foi mais forte para o sulfato de alumínio. No entanto, com ambos os reagentes de alumínio, o efeito da dose sobre a eficiência de remoção foi maior do que o efeito do pH (Equação 57 e Equação 58). Tal como observado por

Hsu (1975), Lijklema (1980) e Razali *et al.* (2007) as eficiências de remoção foram maiores para menores valores de pH. Segundo esses autores, em menores valores de pH a superfície do sólido formado após a adição de um reagente de alumínio apresenta maior densidade de cargas positivas, favorecendo a remoção de fósforo por adsorção. Como discutido por Galarneau e Gehr (1997), com a progressiva cristalização do hidróxido de alumínio presente no lodo de ETA, hidroxilas não estruturais são transformadas em componentes de pontes estruturais, ou seja, mais grupos hidroxila se tornam fixos e fortemente ligados à estrutura sólida e, conseqüentemente, menor capacidade de adsorção é observada. Isso auxilia o entendimento da não influência do pH sobre a remoção de fósforo com lodo de ETA (menor número de sítios de adsorção dependentes de pH), assim como a menor eficiência de remoção de fósforo (menor capacidade de adsorção) obtida quando comparada à obtida com o coagulante recuperado e o sulfato de alumínio, considerando o elevado tempo de armazenamento do lodo de ETA utilizado no Experimento I.

As faixas de pH em que não foi observada influência do pH sobre a remoção de fósforo foram diferentes nos diversos trabalhos consultados. Isso pode encontrar explicação em dois fatores principais: (i) na forma como o pH é reportado (pH inicial ou pH após adição do reagente de alumínio); (ii) na magnitude das doses aplicadas. Alguns estudos, como o de Lee *et al.* (2004) e Nair e Ahammed (2015), reportam a eficiência em função do pH inicial do efluente. No entanto, como mostrado por Banu *et al.* (2008) e Mohammed e Shanshool (2009), dependo da alcalinidade e das doses aplicadas, o pH após a adição do agente precipitante pode rapidamente cair para valores inferiores a 4,0 e resultar em baixas eficiências de remoção. De fato, o que influenciará a eficiência de remoção será o pH após adição do agente precipitante, pois é a condição que define quais serão as espécies químicas presentes e se ocorrerá a formação de precipitado para a dose aplicada. Apesar da expressão da dose como razão molar Al/P ser útil para interpretação da eficiência de remoção de fósforo para efluentes contendo diferentes concentrações iniciais e, inclusive, permitir a comparação entre diferentes reagentes de alumínio, a dose de alumínio (mol L^{-1} ou mg L^{-1}) é o que de fato determina quais serão as espécies químicas presentes e se haverá formação de precipitado em determinado valor de pH.

A interpretação da Figura 19 permite concluir que a medida em que as doses de alumínio aplicadas são maiores, a faixa de pH em que ocorre a formação de precipitado, seja fosfato ou hidróxido de alumínio, é cada vez mais ampla. Como destacado na Figura 19, a faixa de doses utilizada no presente trabalho foi de 1×10^{-3} a 5×10^{-3} mol Al L⁻¹ para todos os reagentes de alumínio. Essa concentração é suficiente não apenas para a formação dos precipitados, como é bem superior à concentração de saturação, favorecendo a velocidade de formação do precipitado (Equação 1) e também a sedimentabilidade dos sólidos (SNOEYINK e JENKINS, 1980; WANG *et al.*, 2005). A baixa influência do pH na faixa de 5,0 a 8,0 sobre a remoção de fósforo também foi observada por Georgantas e Grigoropoulou (2006) para o sulfato de alumínio e por Ishikawa *et al.* (2007) para o coagulante recuperado.

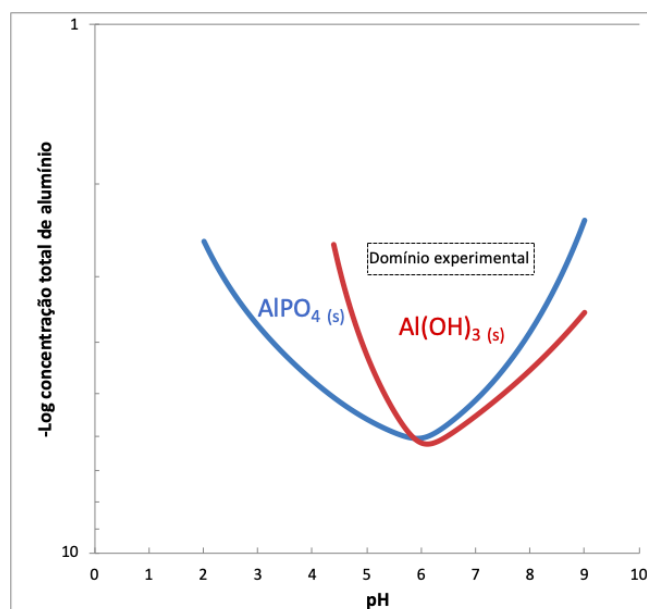


Figura 19. Diagrama de solubilidade do fosfato de alumínio e do hidróxido de alumínio e domínio experimental do Experimento I

A aplicação dos reagentes de alumínio ao efluente de suinocultura causa queda de pH, seja pelo efeito da hidrólise do alumínio ou devido ao pH dos reagentes de alumínio em si. Antes da realização dos ensaios de jarros, foi realizada uma simulação das doses aplicadas em béquer de 100 mL contendo efluente secundário de suinocultura e foi mensurado o pH após a adição, de forma a prever a correção necessária para obtenção dos valores de pH desejados e de acordo com o delineamento planejado (Figura 20). Os resultados da queda de pH após a adição dos

reagentes, por dose aplicada e por reagente de alumínio, são apresentados na Tabela 7.



Figura 20. Ensaio preliminares para determinação da correção de pH no efluente de suinocultura para cada reagente de alumínio. Sulfato de alumínio (esquerda), lodo de ETA (centro) e coagulante recuperado (direita)

Tabela 7. Queda de pH do efluente de suinocultura após a dosagem do reagente de alumínio

Reagente de alumínio	Dose	-ΔpH
Lodo de ETA	1	
	2	0,1
	3	
Coagulante recuperado	1	0,7
	2	1,5
	3	1,8
Sulfato de alumínio	1	0,5
	2	1,2
	3	1,5

Pode-se observar que o lodo de ETA praticamente não altera o pH do efluente após a dosagem e não houve variação em função da dose aplicada. Isso se deve ao fato do alumínio do lodo de ETA já estar na forma de hidróxido de alumínio (menor efeito da hidrólise) e o pH do lodo ser próximo a 7,0 (Tabela 5). Para o coagulante recuperado e para o sulfato de alumínio foi observada queda de pH, tanto maior quanto maior a dose aplicada. A maior queda de pH provocada com o coagulante recuperado, comparada ao sulfato de alumínio, pode ser explicada por dois fatores: (i) o pH do coagulante recuperado (1,9) era menor que o pH do sulfato de alumínio 1000 mg Al L⁻¹ (pH = 3,5); (ii) além do efeito da hidrólise do alumínio sobre o pH do efluente, o coagulante recuperado também apresentava elevada concentração de

ferro ($384 \text{ mg Fe L}^{-1} = 7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) que também sofre hidrólise, enquanto o sulfato de alumínio utilizado era isento de ferro. Mesmo com a aplicação da maior dose ($\text{Al/P} = 3$) o pH após a dosagem permaneceu na faixa de 5,0 a 8,0 para todos os reagentes de alumínio. Isso se deve ao fato do efluente secundário de suinocultura apresentar $\text{pH} = 8,3$ e alcalinidade elevada ($1600 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$). Tal fato representa uma vantagem, pois não haveria a necessidade de correção do pH do efluente secundário de suinocultura mesmo com a aplicação das elevadas doses de reagente de alumínio.

Com relação à remoção das diferentes espécies de fósforo, para todos os reagentes de alumínio a remoção de fósforo reativo foi superior à remoção de fósforo orgânico, tal como observado por outros autores (GALARNEAU e GEHR, 1997; KIM *et al.*, 2002; RAZALI *et al.*, 2007). O sulfato de alumínio apresentou eficiência de remoção média de fósforo orgânico (86,4%) ligeiramente superior ao coagulante recuperado (80%).

O lodo de ETA apresentou desempenho bem inferior ao do coagulante recuperado e ao do sulfato de alumínio, alcançando no máximo 42,5% de remoção de fósforo total com dose Al/P de 3. Georgantas e Grigoropoulou (2006) observaram resultados similares com $\text{pH} = 6,0$: com dose de sulfato de alumínio de 14 mg Al L^{-1} ($\text{Al/P} = 1,6$) foi obtida eficiência de remoção de fósforo de mais de 95%, enquanto que para a mesma dose do hidróxido de alumínio foi obtida cerca de 40% de remoção. Para atingir a mesma eficiência de remoção de fósforo com uso de sulfato de alumínio (14 mg Al L^{-1}), foi necessária uma dose de 60 mg Al L^{-1} ($\text{Al/P} \approx 7$).

Alguns estudos identificaram a adsorção como o principal mecanismo de remoção de fósforo com uso de lodo de ETA (GALARNEAU e GEHR, 1997; KIM *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2006). Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que esse mecanismo foi menos determinante na remoção de fósforo do efluente secundário de suinocultura nas condições experimentais empregadas, uma vez que, para as mesmas doses, o sulfato de alumínio e o coagulante recuperado foram bem mais eficientes. Keeley *et al.* (2016) compararam a remoção de fósforo de efluente bruto com lodo de ETA (sulfato férrico), coagulante recuperado e coagulante recuperado ultrafiltrado. Os autores observaram que nos coagulantes recuperados grande parte do ferro estava disponível na forma solúvel e, portanto, apresentaram eficiências mais próximas ao sulfato férrico comercial. O lodo de ETA, por outro lado, apresentava grande parte do ferro na forma sólida, ou seja, o ferro não estava disponível para

remoção de fósforo por mecanismos como a precipitação e coprecipitação e a eficiência obtida foi bem menor em comparação ao sulfato férrico comercial e aos coagulantes recuperados. Assim como para o lodo de ETA, o uso de precipitados pré-formados a partir do sulfato férrico comercial e dos coagulantes recuperados resultou em baixas eficiências de remoção de fósforo. Omoike e van Loon (1999) observaram as piores eficiências de remoção de matéria orgânica e fósforo quando hidróxido de alumínio pré-formado foi adicionado à uma solução contendo simultaneamente matéria orgânica e fósforo, pois a presença da matéria orgânica reduz a capacidade de adsorção de fósforo do hidróxido, além de piorar a sedimentabilidade dos sólidos.

Keeley *et al.* (2016) também identificaram que com o sulfato férrico comercial e os coagulantes recuperados grande parte da remoção de fósforo ocorria nos dois primeiros minutos de reação, por um mecanismo de ação rápida, provavelmente, precipitação química. Com lodo de ETA e tempo de reação de 90 minutos, foi observada remoção de fósforo duas vezes menor comparada ao sulfato férrico comercial; o aumento do tempo de reação para oito horas aumentou a eficiência de remoção de fósforo para cerca de 80% do obtido com o sulfato férrico comercial, evidenciando maior importância do mecanismo de adsorção.

As baixas eficiências de remoção de fósforo com lodo de ETA obtidas no presente trabalho podem ser explicadas pela elevada concentração de matéria orgânica no efluente de suinocultura e pelos baixos tempos empregados nos ensaios (20 minutos), além do próprio fato do hidróxido de alumínio presente no lodo apresentar menor eficiência de remoção quando comparado ao sulfato de alumínio para as mesmas doses aplicadas (GEORGANTAS e GRIGOROPOLOU, 2006). Além disso, Szabó *et al.* (2008) observaram que com apenas 30 minutos de envelhecimento do lodo de cloreto férrico, a eficiência de remoção foi reduzida a um terço do que foi obtido com o lodo fresco; no presente trabalho, o lodo de ETA foi armazenado por cerca de nove meses no decantador antes da coleta para utilização nos ensaios.

Não obstante essas observações, considerando uma concentração média de 42 mg P L^{-1} no efluente de suinocultura, a eficiência de remoção de fósforo de 42,5% para dose $\text{Al/P} = 3$, o volume do jarro de dois litros, o conteúdo de alumínio do lodo de 12,7% (m/m) e assumindo que o fósforo foi removido pelo lodo de ETA pelo mecanismo de adsorção, a capacidade de adsorção do lodo de ETA utilizado nesse estudo chegou a $\approx 21 \text{ mg P g}_{\text{lodo}}^{-1}$. Apesar das condições desfavoráveis relatadas

anteriormente (lodo envelhecido, alta concentração de matéria orgânica no efluente e baixa duração dos ensaios realizados neste trabalho), a capacidade de adsorção calculada para o lodo de ETA está dentro da faixa de valores de capacidade máxima de adsorção reportada por Muisa *et al.* (2020) de 2 a 43 mg P g_{lodo}⁻¹.

O coagulante recuperado apresentou desempenho bem similar ao do sulfato de alumínio, atingindo eficiência de até 99% de remoção de fósforo para dose Al/P de 3 e pH < 6,5. Apesar da elevada DQO (1.052 mg L⁻¹), além dos teores de sólidos suspensos (113 mg L⁻¹) e concentração de fósforo (7,7 mg P L⁻¹) do coagulante recuperado, não houve deterioração da qualidade do efluente secundário de suinocultura, sendo alcançadas eficiências médias de remoção de DQO de cerca de 50% e de cerca de 40% de SST; diferentemente, a aplicação do lodo de ETA aumentou a concentração de sólidos do efluente (Figura 17, Figura 18 e Figura 20). Além disso, as eficiências de remoção de DQO, e principalmente de fósforo, com o coagulante recuperado foram bem superiores às obtidas com o lodo de ETA. No entanto, as eficiências de remoção de DQO e SST obtidas com o coagulante recuperado foram inferiores às obtidas com o sulfato de alumínio, tal como observado por Chakraborty *et al.* (2017) no tratamento de efluente doméstico primário.

Nair e Ahammed (2014) obtiveram maior eficiência no tratamento de efluente de reator UASB com uso de coagulante recuperado do que com PAC. Os autores observaram que para que fosse obtida máxima eficiência de remoção de fosfato, DQO e turbidez, foram necessárias doses de 25 mg Al L⁻¹ de coagulante recuperado e 40 mg Al L⁻¹ de PAC. Segundo os autores, isso foi devido à presença de outros metais (Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, que também tem ação coagulante) na composição do coagulante recuperado, enquanto no PAC apenas o alumínio apresenta ação coagulante. Apesar de no presente trabalho o coagulante recuperado apresentar elevada concentração de ferro, maior em magnitude e proporção em relação ao alumínio quando comparado ao coagulante recuperado utilizado no trabalho de Nair e Ahammed (2014), foi obtida menor eficiência de remoção de SST e DQO quando comparado ao sulfato de alumínio.

Parsons e Daniels (1999) compararam sulfato férrico e sulfato de alumínio comerciais com os respectivos coagulantes recuperados. Os autores observaram que apenas o coagulante recuperado de lodo de sulfato de alumínio apresentou eficiência de remoção tão elevada quanto o coagulante comercial, alcançando eficiência de

remoção de 60% de DQO, 90% de SST e 99% de fósforo solúvel com dose Al/P de 4 e tempo de sedimentação elevado (60 minutos). Não obstante a menor eficiência de remoção de SST e DQO com o coagulante recuperado empregado no presente estudo, foi obtida remoção das diferentes espécies de fósforo comparável à do sulfato de alumínio empregando condições hidráulicas e de pH e dose adequadas ao processo de precipitação química. Tal como demonstrado em outros trabalhos, é viável o uso do coagulante recuperado de lodo de ETA considerando o desempenho obtido comparativamente ao sulfato de alumínio comercial. No entanto, é necessário considerar também aspectos econômicos, avaliando a redução de custos com tratamento do lodo de ETA e a tratabilidade da fase sólida residual do processo de recuperação de coagulante.

Em suma, o coagulante recuperado apresentou elevada eficiência no tratamento do efluente secundário de suinocultura, principalmente para a remoção de fósforo, atingindo eficiência equiparável à do sulfato de alumínio comercial, enquanto o lodo de ETA apresentou eficiências de remoção bem mais baixas e aumentou a concentração de sólidos do efluente. Considerando a qualidade do efluente secundário de suinocultura (Tabela 6), a dose Al/P = 3 e pH após a mistura de 6,5 e os modelos de remoção de fósforo e eficiências médias de remoção de DQO e SST apresentados nos itens 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3, os teores finais de fósforo, DQO e SST no efluente terciário (final) seriam, respectivamente: 24,15 mg L⁻¹; 279 mg L⁻¹ e > 113 mg L⁻¹, para o lodo de ETA; 0,42 mg L⁻¹; 194 mg L⁻¹ e 65 mg L⁻¹, para o coagulante recuperado; e 0,42 mg L⁻¹; 162 mg L⁻¹ e 44 mg L⁻¹, para o sulfato de alumínio.

4.3 Experimento II

4.3.1 Características do efluente de suinocultura

As características do efluente secundário de suinocultura utilizado no Experimento II são apresentadas na Tabela 8. Os valores apresentados foram obtidos após a decantação do efluente coletado da lagoa aerada.

Tabela 8. Características do efluente secundário (decantado) de suinocultura utilizado no Experimento II

Parâmetro	Concentração (mg L ⁻¹)				pH
	DQO	SST	P _{total}	Alcalinidade	
Média	264	124	49,5	794	8,2
Desvio padrão	94	56	7,7	278	0,2

n= 8

Comparativamente ao Experimento I, o efluente utilizado no Experimento II apresentou menores valores de alcalinidade e valores similares de SST, DQO e pH. No entanto, as concentrações de fósforo foram mais elevadas, variando de 39 a 59 mg L⁻¹.

4.3.2 Condições iniciais do experimento e forma de apresentação dos resultados

No Experimento I, foram identificadas as melhores faixas de pH e de dose para remoção de fósforo com uso de sulfato de alumínio, coagulante recuperado e lodo de ETA. No entanto, como foram obtidas eficiências de remoção de fósforo elevadas com o sulfato de alumínio e coagulante recuperado (> 99%), caso fossem aplicadas as melhores doses não seria possível a avaliação da influência das condições de mistura sobre a eficiência de remoção, pois estas já estariam muito elevadas. Portanto, foi utilizada dose Al/P = 1 para todos os reagentes de alumínio nos ensaios do Experimento II. Com relação ao pH, como esse fator exerceu pouca influência sobre a remoção de fósforo com sulfato de alumínio e com o coagulante recuperado, além de não influenciar a remoção de fósforo com lodo de ETA, não foi realizado controle do pH nos ensaios do Experimento II. Ao final dos ensaios com lodo de ETA o pH foi aproximadamente 8,0, variou de 6,8 a 7,2 nos ensaios com sulfato de alumínio e de 6,6 a 7,0 com o coagulante recuperado.

Os resultados brutos do Experimento II e os resultados das análises estatísticas são apresentados, respectivamente, no Apêndice A e no Apêndice B deste documento. Após a análise estatística dos modelos obtidos para remoção de fósforo, DQO e SST pelos reagentes de alumínio (APÊNDICE B), foi verificado um elevado número de termos significativos nos modelos. Dessa forma, a apresentação gráfica dos resultados resultaria em muitas figuras e em maior dificuldade para interpretação conjunta dos resultados. Portanto, nessa seção apenas os valores dos coeficientes significativos (β_{ij} - Equação 52, forma codificada) dos modelos obtidos são apresentados na forma de tabela, por termo da equação e por poluente removido para cada reagente de alumínio.

4.3.3 Efeitos das condições de mistura e floculação sobre o desempenho dos reagentes de alumínio

4.3.3.1 *Sulfato de alumínio*

Os coeficientes significativos dos modelos para remoção de fósforo, DQO e SST pelo sulfato de alumínio são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Coeficientes (codificados) significativos dos modelos para remoção de fósforo, SST e DQO com aplicação de sulfato de alumínio

Variável	β_o	T_m	G_m	T_f	G_f	$G_m T_m$	$T_m G_f$	$G_m T_f$	$G_m G_f$	$G_f T_f$	$R^2_{ajustado}$
P	84,49	0,78	-1		-2,26		2,78				0,88
SST	81,77	3,27		-3,13	-3,46		3,52				0,55
DQO	76,40	-1,72	0,78	-0,78	-0,35		1,52				0,83

O tempo e o gradiente de mistura e o gradiente de floculação exerceram efeito significativo sobre a remoção de fósforo com uso do sulfato de alumínio. O tempo de floculação não afetou a eficiência de remoção, ou seja, a remoção de fósforo após 15 minutos de floculação foi idêntica à obtida após dois minutos. Entre os efeitos principais, o gradiente de floculação foi o fator que mais afetou a eficiência de remoção de fósforo, que se viu reduzida com o aumento do gradiente. Embora o efeito principal indique que o aumento do tempo de mistura aumente ligeiramente a remoção de fósforo, devido ao efeito mais forte da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação e ao efeito mais forte do gradiente de floculação, um menor tempo de mistura acabou por favorecer a remoção de fósforo.

Comparativamente aos modelos para remoção de fósforo e para remoção de DQO, para a remoção de SST foi obtida uma relação mais fraca ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,55$). O tempo de mistura e o tempo e gradiente de floculação influenciaram a remoção de SST pelo sulfato de alumínio, sendo que a magnitude dos efeitos observados foi bem similar entre os fatores. Assim como observado para a remoção de fósforo, devido ao efeito negativo do gradiente de floculação e do efeito positivo da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação, um menor tempo de mistura favoreceu a remoção de SST. O tempo de floculação influenciou a remoção de SST, no entanto, o aumento do tempo de floculação reduziu a eficiência de remoção de SST.

Todos os fatores estudados exerceram efeito sobre a remoção de DQO, no entanto, grande parte dos efeitos foi fraca, alterando em menos de 2% a eficiência de remoção com a alteração entre os níveis mínimo e máximo de cada fator. Os efeitos mais importantes observados para o aumento da eficiência de remoção de DQO foram: (i) menor tempo de mistura; e (ii) tal como observado para fósforo e SST, menor gradiente de floculação, devido ao efeito principal (no caso da DQO, mais fraco) e ao efeito positivo da interação entre tempo de mistura e gradiente de floculação.

Em resumo, na etapa de mistura rápida, o menor tempo de mistura (10 s) favoreceu a remoção de fósforo, SST e DQO, principalmente devido ao efeito da interação com o gradiente de floculação. O gradiente de mistura apresentou efeito fraco sobre a remoção de fósforo e DQO, sendo que maior eficiência de remoção de fósforo foi obtida com gradiente mais baixo (200 s^{-1}). Embora novos experimentos sejam necessários para confirmação da hipótese, os resultados do Experimento II indicam que a etapa de floculação poderia ser dispensada considerando o tratamento terciário do efluente de suinocultura com sulfato de alumínio. O efeito do tempo de floculação, quando significativo, foi de diminuir a eficiência de remoção de SST e DQO. Similarmente, para fósforo, SST e DQO, o efeito do gradiente de floculação foi também de diminuir a eficiência de remoção.

4.3.3.2 *Coagulante recuperado*

Os coeficientes significativos dos modelos para remoção de fósforo, DQO e SST pelo coagulante recuperado são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Coeficientes (codificados) significativos dos modelos para remoção de fósforo, SST e DQO com aplicação do coagulante recuperado

Variável	β_0	T_m	G_m	T_f	G_f	$G_m T_m$	$T_m G_f$	$G_m T_f$	$G_m G_f$	$G_f T_f$	$R^2_{ajustado}$
P	82,88	1,11	-0,96	1,82	-2,56		2,92				0,93
SST	63,86	-1,96	0,55	4,86	-10,6		3,74		7,40		0,83
DQO	65,25	-2,71	0,83				-1,96				0,53

Com aplicação do coagulante recuperado, os tempos e gradientes, tanto de mistura rápida quanto de floculação, influenciaram a remoção de fósforo. Em termos de efeitos principais, o aumento dos tempos resultou em maior eficiência de remoção de fósforo, enquanto que o aumento dos gradientes resultou em redução da eficiência de remoção. No entanto, tal como observado para o sulfato de alumínio, devido ao forte efeito principal do gradiente de floculação e do forte efeito da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação, para favorecer a maior remoção de fósforo foi necessário o uso de um menor tempo de mistura. Para a remoção de fósforo, os efeitos mais importantes foram o gradiente de floculação e o tempo de mistura, tal como ocorreu para o sulfato de alumínio; no entanto, para o coagulante recuperado o tempo de floculação também exerceu efeito considerável.

Todos os fatores estudados exerceram efeito sobre a remoção de SST, sendo a etapa de floculação a de maior importância. Como observado para a remoção de fósforo, maior remoção de SST foi observada com maior tempo de floculação e gradiente de floculação baixo. O menor tempo de mistura favoreceu a remoção de SST, seja pelo efeito principal ou pelo efeito da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação. O gradiente de mistura apresentou efeito positivo fraco em termos de efeito principal, porém, devido ao forte efeito do gradiente de floculação e da interação entre o gradiente de mistura e o gradiente de floculação, a remoção de SST foi maior com o uso de gradiente de mistura mais baixo.

Comparativamente aos modelos obtidos para fósforo e SST, para a remoção de DQO foi obtida relação mais fraca ($R^2_{ajustado} = 0,53$). Apenas a etapa de mistura rápida influenciou a remoção de DQO. Um menor tempo de mistura e um maior gradiente de mistura favoreceram a remoção de fósforo, tanto pelos efeitos principais como pelo efeito negativo do produto GT de mistura.

Em resumo, na etapa de mistura rápida, o menor tempo de mistura (10 s) favoreceu a remoção de fósforo e a remoção de SST, principalmente devido ao efeito da interação com o gradiente de floculação. O gradiente de mistura apresentou efeito fraco sobre a remoção de fósforo e efeito mais forte para a remoção de SST (nesse caso, devido à interação entre o gradiente de mistura e o gradiente de floculação), sendo que maior eficiência de remoção foi obtida com gradiente mais baixo (200 s^{-1}); no entanto, nessas condições a remoção de DQO foi intermediária.

Para a etapa de floculação, o maior tempo de floculação (15 minutos) favoreceu a remoção de fósforo e de SST. O gradiente de floculação teve efeito forte sobre a remoção de fósforo devido ao efeito principal e à interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação; para remoção de SST esses mesmos efeitos foram ainda mais fortes e a remoção foi favorecida também pelo efeito do produto entre o gradiente de mistura e gradiente de floculação. O uso do menor gradiente de floculação (30 s^{-1}) favoreceu a remoção tanto de fósforo quanto de SST. A etapa de floculação não afetou a remoção de DQO pelo coagulante recuperado.

4.3.3.3 Lodo de ETA

Os coeficientes significativos dos modelos para remoção de fósforo, DQO e SST pelo lodo de ETA são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Coeficientes (codificados) significativos dos modelos para remoção de fósforo, SST e DQO com aplicação de lodo de ETA

Variável	β_0	T_m	G_m	T_f	G_f	$G_m T_m$	$T_m G_f$	$G_m T_f$	$G_m G_f$	$G_f T_f$	R^2_{ajustado}
P	16,85	0,05	-2,34	1,62	-5,73		4,5				0,90
SST	-69,5	-14,5	-7,06	14,7	-64,5	-13,5			26	7,31	0,98
DQO	26,95	-4,44	1,63		-9,42	-3,83	3,71		4,05		0,83

Com o lodo de ETA, todos os fatores influenciaram a remoção de fósforo, porém, o tempo de mistura apresentou efeito principal quase nulo. O aumento do gradiente de mistura e do gradiente de floculação diminuiu a eficiência de remoção de fósforo, enquanto o aumento do tempo de floculação favoreceu a remoção. Como observado para o sulfato de alumínio e para o coagulante recuperado, os efeitos mais importantes para a remoção de fósforo foram o gradiente de floculação e a interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação. O aumento do tempo de

floculação aumentou a remoção de fósforo, similarmente ao observado para o coagulante recuperado.

A remoção de SST foi fortemente influenciada pelos fatores estudados. O tempo de mistura apresentou forte efeito principal, com o menor valor resultando em maior eficiência de remoção; no entanto, a combinação com o menor valor do gradiente de mistura diminuiu a intensidade desse efeito devido ao efeito negativo do produto GT de mistura. O tempo de floculação apresentou forte efeito principal de aumentar a remoção de SST; devido à combinação com um baixo gradiente de floculação, esse efeito do tempo de floculação se viu diminuído pelo efeito do produto GT de floculação. O gradiente de floculação foi o fator mais forte sobre a remoção de SST, seja pelo efeito principal negativo ou pela interação entre o gradiente de mistura e o gradiente de floculação. O uso do menor gradiente de floculação resultou em maior remoção de SST.

Os mesmos fatores que afetaram a remoção de sólidos afetaram similarmente a remoção de DQO, com exceção que o tempo de floculação não exerceu influência sobre a remoção de DQO, assim como o produto GT de floculação. Além disso, a remoção de DQO também foi influenciada pela interação entre o gradiente de floculação e o tempo de mistura.

Em suma, na etapa de mistura rápida, o uso do menor tempo de mistura (10 s) favoreceu a remoção de SST e DQO devido ao efeito principal, enquanto que a remoção de fósforo foi favorecida devido ao efeito da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação. Diferentemente do que foi observado para o sulfato de alumínio e para o coagulante recuperado, o gradiente de mistura teve elevada importância na eficiência de remoção de fósforo, DQO e, principalmente, na remoção de SST. O uso do menor gradiente de mistura (200 s^{-1}) favoreceu a remoção de fósforo devido ao efeito principal e favoreceu a remoção de DQO e SST devido ao efeito de interação entre o gradiente de mistura e o gradiente de floculação.

Para a floculação, assim como observado para o coagulante recuperado, o tempo de floculação foi de elevada importância para remoção de SST e também para a remoção de fósforo, sendo que o maior tempo de floculação (15 minutos) favoreceu a eficiência de remoção. Similarmente ao observado para o sulfato de alumínio e para o coagulante recuperado, o gradiente de floculação foi o que exerceu maior efeito sobre a eficiência de remoção de fósforo, SST e DQO. O uso do menor gradiente de

floculação (30 s^{-1}) favoreceu a eficiência de remoção de fósforo, SST e DQO, devido a um forte efeito principal e também devido ao efeito da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação (para remoção de fósforo e DQO) e devido ao efeito da interação entre o gradiente de mistura e o gradiente de floculação (para remoção de SST e DQO).

4.3.4 Comparação dos efeitos das condições de mistura e floculação sobre o desempenho dos reagentes de alumínio

Entre os reagentes de alumínio avaliados, o sulfato de alumínio apresentou o melhor desempenho no tratamento do efluente secundário de suinocultura. Para todos os reagentes de alumínio, o uso do menor tempo de mistura (10 s), juntamente com o menor gradiente de mistura (200 s^{-1}) e o menor gradiente de floculação (30 s^{-1}) resultou em um melhor desempenho. Nessas condições, após dois minutos de floculação, a aplicação de sulfato de alumínio atingiu eficiência de remoção de fósforo, SST e DQO de 88%, 89% e 80%, respectivamente. Apesar da eficiência com o coagulante recuperado ter sido inferior à com o sulfato de alumínio após dois minutos de floculação, com tempo de floculação de 15 minutos as eficiências de remoção de fósforo (90%) e remoção de SST (92%) foram similares e a de DQO (65%) um pouco inferior. Com 15 minutos de floculação, o lodo de ETA atingiu eficiência de remoção de fósforo, SST e DQO de 31%, 37% e 34%, respectivamente. Os valores de eficiência acima reportados foram obtidos dos modelos ajustados (Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11).

No Experimento I ($T_m = 20 \text{ s}$; $G_m = 300 \text{ s}^{-1}$; $T_f = 15 \text{ min}$; $G_f = 40 \text{ s}^{-1}$) com a dose $Al/P = 1$ foi obtida eficiência de remoção de fósforo, SST e DQO de: 70%, 61% e 59%, respectivamente, com o sulfato de alumínio; 70%, 42% e 50%, respectivamente, com o coagulante recuperado; e 21%, <0% e 29%, respectivamente, com o lodo de ETA. Ou seja, o ajuste das condições de mistura e floculação resultou em melhoria do desempenho de todos os reagentes de alumínio.

O uso do menor tempo de mistura favoreceu o desempenho de todos os reagentes de alumínio, principalmente devido ao efeito da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação. Esse efeito (positivo) parece de elevada importância, uma vez que foi significativo em 7 dos 9 modelos avaliados e esteve presente em todos os modelos de remoção de fósforo. No entanto, não foi possível relacionar o significado

desse termo com os fenômenos que ocorrem na etapa de mistura rápida e floculação. Não foram encontrados na literatura relatos da interação entre o tempo de mistura e o gradiente de floculação, provavelmente, devido aos estudos disponíveis focarem na otimização de uma etapa de tratamento por vez e, portanto, não permitirem a avaliação da interação entre os fatores intervenientes de uma etapa e outra.

O gradiente de mistura se mostrou pouco importante no desempenho do sulfato de alumínio e do coagulante recuperado. No entanto, exerceu forte influência na remoção de fósforo, e principalmente na remoção de sólidos, com o lodo de ETA. Devido à alta concentração de sólidos presente inicialmente no lodo de ETA, o uso do gradiente de mistura mais elevado (400 s^{-1}) resultou na dispersão das partículas presentes no lodo e, conseqüentemente, no aumento da concentração de SST no efluente de suinocultura e maior concentração residual de fósforo. Em quase todos os ensaios realizados com o gradiente de 400 s^{-1} foi observado aumento da concentração de SST no efluente e remoção de fósforo inferior a 20%, similar ao que foi obtido com o lodo de ETA no Experimento I.

Keeley *et al.* (2016) avaliaram o desempenho do sulfato férrico comercial, coagulante recuperado e lodo de ETA no tratamento de efluente doméstico bruto. Os autores observaram aumento da DQO e 0% de remoção de turbidez utilizando o lodo de sulfato férrico, tempo de mistura de 1 minuto e gradiente de mistura de 128 s^{-1} ; observaram também aumento da eficiência de remoção de fósforo com o aumento do gradiente de mistura entre 5 s^{-1} e 75 s^{-1} para todos os coagulantes avaliados; no entanto, esses valores de gradientes são mais típicos do processo de floculação e bem mais baixos do que os testados no presente trabalho.

Szabó *et al.* (2008) obtiveram maior eficiência de remoção de fósforo quanto maior o gradiente de mistura rápida, na faixa de 2 a 425 s^{-1} , utilizando cloreto férrico como agente precipitante. Entretanto, a variação da eficiência com o aumento do gradiente de 182 para 425 s^{-1} foi bastante baixa. Segundo os autores, é necessário um gradiente de velocidade elevado na etapa de mistura rápida de forma a favorecer o contato entre os íons metálicos e o fósforo e a conseqüente formação dos precipitados. Uma possível explicação para a influência negativa do gradiente de mistura rápida verificada no presente estudo seriam as elevadas doses de reagente de alumínio aplicadas devido às elevadas concentrações de fósforo no efluente secundário de suinocultura. Os experimentos de Szabó *et al.* (2008) foram realizados com

concentração inicial de fósforo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto no presente trabalho a concentração média de fósforo foi de 50 mg L^{-1} . Com a adição dos reagentes de alumínio foi observada a formação quase instantânea dos precipitados e a elevação da turbidez do efluente durante a etapa de mistura; ao final dos ensaios de jarros, a separação de fases se dava por sedimentação zonal, com uma nítida fase clarificada e uma manta de sólidos que se concentrava em direção ao fundo dos jarros (Figura 21). Com a elevada concentração, tanto de íons metálicos quanto de fósforo, o contato foi favorecido mesmo com valores mais baixos (200 s^{-1}) de gradiente de mistura. No entanto, devido aos elevados valores de gradientes empregados neste trabalho e à rápida formação dos precipitados, o uso desses gradientes de mistura favoreceu o rompimento dos flocos formados e, conseqüentemente, prejudicou a eficiência da separação de sólidos por sedimentação (IVES, 1968; BRATBY, 2016).



Figura 21. Sedimentação zonal com os reagentes de alumínio. SA = sulfato de alumínio; CR = coagulante recuperado; LE = lodo de ETA. Linha pontilhada = interface entre a manta de sólidos e o efluente final clarificado

Com o sulfato de alumínio, o tempo de floculação não influenciou a remoção de fósforo, enquanto que com coagulante recuperado e o lodo de ETA o aumento do tempo de floculação favoreceu tanto a remoção de fósforo quanto a remoção de SST. Szabó *et al.* (2008) verificou que grande parte da remoção de fósforo por precipitação com cloreto férrico ocorria em tempo inferior a 30 segundos; quase 90% da remoção total ocorreu até 20 minutos, com pouco ganho de remoção com maiores tempos de reação. Keeley *et al.* (2016) compararam a eficiência de remoção de fósforo com aplicação de sulfato férrico comercial, coagulante recuperado e lodo de ETA após dois minutos e após uma hora de reação. Com o sulfato férrico comercial, 90% da remoção total foi atingida após dois minutos da dosagem, enquanto que com o lodo de ETA mais de 2/3 da remoção ocorreu entre dois minutos e uma hora. Com o coagulante

recuperado, o resultado foi intermediário, com cerca de 50% da remoção pelo mecanismo mais rápido e 50% pelo mecanismo mais lento. A diferença observada foi atribuída à diferença do teor de metal solúvel em cada reagente utilizado: $\approx 100\%$ no sulfato férrico comercial, 45% no coagulante recuperado e $\approx 0\%$ no lodo de ETA. Teores mais elevados de metal solúvel favorecem o mecanismo de precipitação química, que possui ação rápida, tal como observado para o sulfato férrico comercial. A forma insolúvel do metal favorece a remoção de fósforo pelo mecanismo de adsorção e a extensão da reação por tempos mais prolongados aumenta a eficiência de remoção.

No presente trabalho não foi determinada a fração solúvel/insolúvel de alumínio presente nos reagentes de alumínio; no entanto, é razoável assumir que o sulfato de alumínio continha alto teor de alumínio solúvel, enquanto o lodo de ETA apresentava alto teor insolúvel. Embora, provavelmente, o coagulante recuperado contivesse elevado teor de alumínio solúvel, considerando a concentração de SST de aproximadamente 100 mg L^{-1} , é esperado que alguma fração insolúvel estivesse presente. Além disso, a presença de matéria orgânica solúvel no coagulante recuperado pode resultar na formação de complexos que não atuam diretamente por precipitação química (KEELEY *et al.*, 2016).

De forma similar ao observado por Keeley *et al.* (2016), a diferença entre os resultados obtidos no presente trabalho também pode ser explicada pelo teor de metal solúvel em cada reagente de alumínio. A aplicação do sulfato de alumínio (alto teor de metal solúvel) favorece o mecanismo de precipitação química, que possui ação mais rápida e, de fato, com apenas dois minutos de floculação remoção elevada de fósforo foi obtida, não aumentando, porém, com a extensão da reação por mais 13 minutos. Com o coagulante recuperado e com o lodo de ETA, devido à presença de metal insolúvel, o aumento do tempo de floculação favorece o mecanismo de remoção por adsorção e, conseqüentemente, foram observadas maiores eficiências de remoção para o tempo de floculação de 15 minutos. No entanto, cabe destacar que mesmo com o lodo de ETA e o coagulante recuperado, em termos de remoção de fósforo, mais de 90% da remoção total foi atingida com apenas dois minutos. Embora o efeito do tempo de floculação tenha sido similar para o coagulante recuperado e o lodo de ETA (Tabela 10 e Tabela 11), a remoção de fósforo entre dois e 15 minutos de floculação foi proporcionalmente maior com o lodo de ETA (10% do total) do que com o coagulante

recuperado (4% do total); para SST, a remoção entre dois e 15 minutos também foi proporcionalmente maior com o lodo de ETA (40% do total) do que com o coagulante recuperado (10% do total).

Em todos os modelos obtidos o gradiente de floculação foi o efeito mais forte sobre o desempenho dos reagentes de alumínio, seja pelo efeito principal ou pelo efeito da interação com o tempo de mistura. Além disso, devido ao efeito da interação entre o gradiente de mistura e o gradiente de floculação, o gradiente de floculação exerceu grande influência sobre a remoção de sólidos pelo coagulante recuperado e pelo lodo de ETA. O gradiente de velocidade, juntamente com o tempo de detenção, controla os processos de agregação das partículas e de ruptura dos flocos formados (BRATBY, 2016). Em todos os modelos obtidos no presente trabalho, o efeito do gradiente de floculação foi negativo, ou seja, indicando que, para a faixa de valores de tempo floculação utilizadas neste trabalho, o aumento do gradiente de 30 s^{-1} para 50 s^{-1} favoreceu o rompimento dos sólidos formados ou dispersão das partículas presentes no lodo de ETA. O uso do gradiente de floculação de 50 s^{-1} resultou em piora da remoção de sólidos e de fósforo para todos os reagentes de alumínio.

Em resumo, o ajuste dos parâmetros de mistura rápida e floculação resultou em melhor desempenho dos reagentes de alumínio testados. O uso do menor tempo de mistura (10 s), baixo gradiente de mistura (200 s^{-1}) e baixo gradiente de floculação (30 s^{-1}) representa melhor solução também em termos econômicos, uma vez que demanda menor volume de reator para mistura rápida e menos energia elétrica para produção de menores gradientes de velocidade. O coagulante recuperado apresentou desempenho similar ao sulfato de alumínio em termos de remoção de sólidos e de fósforo, no entanto, à custa de maior tempo de floculação (15 minutos) do que com o sulfato de alumínio (2 minutos). Para o lodo de ETA também foi necessário um tempo de floculação de 15 minutos para alcance de maior eficiência, porém, o desempenho do lodo de ETA foi bem inferior ao do sulfato de alumínio e ao do coagulante recuperado.

5 CONCLUSÕES

O tempo de mistura e o gradiente de velocidade não exerceram influência sobre a eficiência de recuperação de alumínio do lodo de ETA, no entanto, afetaram significativamente a qualidade do coagulante recuperado em termos de DQO, SST e fósforo total.

A avaliação da influência da dose (Al/P) e do pH sobre o desempenho dos reagentes de alumínio (lodo de ETA, coagulante recuperado e sulfato de alumínio) no tratamento do efluente secundário de suinocultura permitiu as seguintes conclusões:

- O pH, na faixa de 5,0 a 8,0, não influenciou a eficiência de remoção de SST para nenhum dos reagentes de alumínio testados; para o lodo de ETA, o pH também não afetou a remoção das espécies de fósforo e de DQO; com o sulfato de alumínio ou com o coagulante recuperado, maiores eficiências de remoção de fósforo reativo e de fósforo total foram obtidas com valores mais baixos de pH;
- A dose Al/P de 1 a 3 exerceu influência significativa sobre a remoção de fósforo total e de fósforo reativo para todos os reagentes de alumínio, sendo observada maior eficiência de remoção com o incremento da dose; não foi observado efeito da dose sobre a remoção de SST para nenhum dos reagentes de alumínio; quanto maior a dose, maior foi a remoção de DQO com o sulfato de alumínio e a remoção de fósforo orgânico com o coagulante recuperado;
- A remoção de fósforo reativo foi superior à remoção de fósforo orgânico para todos os reagentes de alumínio;
- O uso de lodo de ETA resultou em baixa eficiência de remoção de DQO ($\approx 30\%$) e de fósforo (máximo de 42,5%) comparativamente ao sulfato de alumínio comercial e ao coagulante recuperado, além de aumentar a concentração de sólidos do efluente final;
- O coagulante recuperado apresentou desempenho similar ao do sulfato de alumínio comercial na remoção de fósforo total (tanto na forma reativa quanto orgânica), com valores de até 99% para dose Al/P de 3; em relação à DQO e SST, a eficiência média de remoção com o coagulante recuperado (50% e 42%, respectivamente) foi pouco inferior à obtida com o sulfato de alumínio comercial (59% e 60%, respectivamente).

A análise da influência das condições de mistura rápida e floculação sobre o desempenho dos reagentes de alumínio testados, permitiu concluir que:

- O uso do tempo do menor tempo de mistura (10 s) e do menor gradiente de mistura (200 s^{-1}) melhorou o desempenho de todos os reagentes de alumínio, principalmente com relação à remoção de fósforo e de SST;
- O tempo de floculação não foi relevante para o desempenho do sulfato de alumínio, enquanto que o aumento do tempo de floculação de dois para 15 minutos favoreceu a remoção de fósforo e SST pelo coagulante recuperado e pelo lodo de ETA;
- O gradiente de floculação foi o fator mais impactante sobre a remoção de fósforo, SST e DQO para todos os reagentes de alumínio; o menor gradiente de floculação (30 s^{-1}) evitou a quebra dos sólidos formados e também a dispersão das partículas presentes no lodo de ETA e, conseqüentemente, resultou em melhor desempenho de todos os reagentes de alumínio;
- Com relação à remoção de fósforo total e de sólidos, o coagulante recuperado apresentou desempenho similar ao do sulfato de alumínio; no entanto, foi necessário tempo de floculação de 15 minutos para o primeiro e apenas dois minutos para o segundo; mesmo com o ajuste das condições de mistura rápida e floculação, o lodo de ETA apresentou eficiência bem inferior às do coagulante recuperado e do sulfato de alumínio;
- Para todos os reagentes de alumínio, com o ajuste das condições de mistura e de floculação, com dose Al/P de 1 foram obtidas eficiências de remoção de fósforo equivalentes às com dose Al/P de 2 sem o ajuste das condições de mistura e floculação;
- Para o lodo de ETA, o ajuste das condições de mistura rápida e floculação foi determinante para evitar que partículas remanescentes do lodo degradassem a qualidade final do efluente de suinocultura em termos de SST.

Em resumo, com o devido controle do pH, dose, tempo de mistura, gradiente de mistura, tempo de floculação e gradiente de floculação, o coagulante recuperado apresentou desempenho similar ao sulfato de alumínio em termos de remoção de fósforo e SST. O ajuste das condições citadas melhorou o desempenho do lodo de ETA, no entanto, para as mesmas doses, as eficiências obtidas foram inferiores às

obtidas com o coagulante recuperado ou sulfato de alumínio. Portanto, a hipótese inicialmente formulada neste trabalho foi aceita para o coagulante recuperado e rejeitada para o lodo de ETA.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi avaliada a utilização do coagulante recuperado e do lodo de ETA para remoção de fósforo no tratamento terciário de efluente de suinocultura, comparativamente ao sulfato de alumínio. O sulfato de alumínio foi escolhido por ser amplamente utilizado no Brasil e no mundo para o tratamento de água para consumo humano e também para remoção de fósforo de águas residuárias por precipitação química; por conseguinte, o lodo de sulfato de alumínio é também o lodo de ETA mais comum. Não obstante essas observações, estudos similares podem ser realizados com outros sais metálicos de alumínio (por exemplo, cloreto de polialumínio) ou de ferro (por exemplo, cloreto férrico).

Na etapa preliminar deste estudo foi avaliada a influência das condições de mistura (gradiente de velocidade e tempo) sobre a qualidade do coagulante recuperado. Não houve intenção de otimização e aprofundamento do estudo do processo de recuperação de coagulantes ou de incluir variáveis já bastante discutidas na literatura disponível sobre a recuperação de coagulantes. No entanto, para confirmação da viabilidade da utilização do coagulante recuperado para remoção de fósforo de efluente de suinocultura, é necessária a realização de estudo comparativo entre os custos envolvidos com a utilização do coagulante recuperado e os custos com a utilização do sulfato de alumínio. Portanto, como estudos complementares, sugere-se:

- avaliação da qualidade do coagulante recuperado para valores de gradientes de mistura inferiores a 100 s^{-1} ;
- avaliação da redução de volume do lodo de ETA após o processo de recuperação de coagulante;
- avaliação comparativa da recuperação de coagulante utilizando ácido clorídrico e ácido sulfúrico, incluindo a análise dos gases gerados durante o processo;
- avaliação do custo com a neutralização, transporte e disposição em aterro do lodo ácido remanescente do processo de recuperação de coagulante;
- avaliação de ciclo de vida para o sulfato de alumínio e para o coagulante recuperado (similar à realizada por Keeley *et al.* (2016)), incluindo os custos relativos ao tratamento e disposição final do lodo.

Para a avaliação da tratabilidade do efluente secundário de suinocultura, foi estudada a influência das principais variáveis operacionais (pH após a mistura e dose de reagente) e das variáveis de dimensionamento das unidades de tratamento (tempo e gradiente de velocidade nas etapas de mistura rápida e floculação) sobre a eficiência de remoção de fósforo. O estudo foi concentrado apenas na avaliação comparativa da tratabilidade da fase líquida, não tendo sido avaliados aspectos relativos ao lodo gerado no processo. Além disso, considerando relatos na literatura da competição entre a matéria orgânica e o fósforo pelo alumínio dos reagentes adicionados, o tratamento simulado considerou o ponto de aplicação do reagente após o decantador secundário (efluente com menor concentração de matéria orgânica), visando minimizar esse efeito de competição. A partir dessas observações, pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- caracterização do lodo gerado (precipitado formado e volume) no tratamento terciário do efluente de suinocultura para melhor entendimento dos mecanismos de remoção de fósforo para cada reagente utilizado;
- avaliação dos mecanismos de remoção de fósforo do efluente de suinocultura para cada reagente de alumínio;
- avaliação da tratabilidade do lodo gerado no tratamento terciário do efluente de suinocultura com cada reagente de alumínio;
- avaliação da possibilidade/viabilidade de recuperação do fósforo do lodo terciário;
- avaliação do impacto de não incluir a etapa de floculação e utilização de menor gradiente de mistura ($< 200 \text{ s}^{-1}$) para o tratamento terciário;
- mais especificamente para o caso da ETE da suinocultura da UFV, repetição do Experimento I realizado neste estudo, no entanto, utilizando o efluente da lagoa aerada (sem decantação).

7 REFERÊNCIAS

AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Simultaneous modelling of coagulant recovery and reuse by response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, v. 285, n. 112139, 2021.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA. *Coagulant recovery: a critical assessment*. Denver: AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 1991.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal of American Water Works Association*, v. 74, n. 4, p. 210-216, 1982.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 23. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

ARAÚJO, I. S.; OLIVEIRA, J. L.; ALVES, R. G.; COSTA, R. H. 2012. Avaliação de sistema de tratamento de dejetos suínos instalado no Estado de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 7, 2012.

ARGAMAN, Y.; KAUFMAN, W. J. Turbulence and flocculation. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 96, n. 2, p. 223-241, 1970.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS CRIADORES DE SUÍNOS (ABCS). *Mapeamento da suinocultura brasileira*. Brasília: SEBRAE/ABCS, 2016. 376 p.

BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 2, p. 129-164, 2007.

BANU, R. J.; DO, K. U.; YEOM, I. T. Phosphorus removal in low alkalinity secondary effluent using alum. *International Journal of Environmental Science and Technology* v. 5, n. 1, p. 93-98, 2008.

BARTH, E. F.; SMITH, J. M.; BRUNNER, C. A.; FARRELL, J., 1976. *Process design manual for phosphorus removal*. United States Environmental Protection Agency Report EPA 625. Ohio: EPA, 1976. 286 p.

BRATBY, J. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. 3. ed. London: IWA Publishing, 2016. 538 p.

CABRAL, V. A. L. *Manejo de lodos de estações de tratamento de água: tratamento e valorização de resíduos na composição de massa para cerâmica artística*. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

CAPELETE, B. C.; BRANDÃO, C. C. S. Evaluation of trihalomethane formation in treatment of water containing *Microcystis aeruginosa* using chitosan as coagulant. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 13, n. 4, p. 1167-1173, 2013.

CHAO, I. R. S., 2006. *Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água*. 2006. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.

CHAO, I. R. S.; MORITA, D. M.; FERRAZ, T. H. Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos com a utilização de lodo de estações de tratamento de água. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 30, 2006, Uruguai. *Anais...* Uruguai: AIDIS, 2006, p. 1-7.

CHAKRABORTY, T.; GABRIEL, M.; AMIRI, A. S.; SANTORO, D.; WALTON, J.; SMITH, S.; RAY, M. B; NAKHLA, G. Carbon and phosphorus removal from primary municipal wastewater using recovered aluminum. *Environmental science and technology*, v. 51, n. 21, p. 12302-12309, 2017.

CHEN, Y. J.; WANG, W. M.; WEI, M. J.; CHEN, J. L.; HE, J. L.; CHIANG, K. Y. WU, C.C. Effects of Al-coagulant sludge characteristics on the efficiency of coagulants recovery by acidification. *Environmental technology*, v. 33, n. 22, p. 2525-2530, 2012.

CHENG, W.; FU, C.; CHEN, P.; YU, R. Dynamics of aluminum leaching from water purification sludge. *Journal of Hazardous Materials*, v. 217-218, p. 149-155, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, n. 92, p. 89, 16 de maio 2011.

CORDEIRO, J. S. Processamento de lodos de Estação de Tratamento de Água – ETA. In: ANDREOLI, C.V. (coordenador). *Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final*. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001. Seção 2. p. 119-243. (Projeto PROSAB).

COUTURE, P.; CLUIS, D.; BASTIEN, C. Phosphorus removal from swine manure supernatant: Precipitant efficiency. *Water, Air, and Soil Pollution*. n. 42, v. 3-4, p. 353-364, 1988.

DARTORA, V.; PERDOMO, C. C.; TUMELERO, I. L. Manejo de dejetos de suínos. *Boletim Informativo de Pesquisa e Extensão*, v. 7, n. 11, p. 1-32, 1998.

DE HAAS, D. W.; WENTZEL, M. C. EKAMA, G. A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal: Part 6: Modelling of simultaneous chemical-biological P removal-review of existing models. *Water SA*, v. 27, n. 2, p. 135-150, 2001.

DIAMADOPOULOS, E.; BENEDEK, A. Aluminum hydrolysis effects on phosphorus removal from wastewaters. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 56, n. 11, p. 1165-1172, 1984.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 3. ed. São Carlos: LDiBE Editora, 2017. 1246 p.

FERGUSON, J.F.; KING, T. A model for aluminum phosphate precipitation. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 49, n. 4, p. 646-658, 1977.

FULTON, G. P. Recover alum to reduce waste-disposal costs. *Journal of American Water Works Association*, v. 66, n. 5, p. 312-318, 1974.

GALARNEAU, E.; GEHR, R. Phosphorus removal from wastewaters: experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water Research*, v. 31, n. 2, p. 328-338, 1997.

GEORGANTAS, D. A.; GRIGOROPOULOU, H. P. Phosphorus and organic matter removal from synthetic wastewater using alum and aluminum hydroxide. *Global NEST Journal*, v. 8, n. 2, p. 121-130, 2006.

HSIEH, H. N.; RAGHU, D. *Criteria development for water treatment plant residual monofills*. Denver: American Water Works Association, 1997. 199 p.

HSU, D. Y.; PIPES, W. O. Aluminum hydroxide effects on wastewater treatment processes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 45, n. 4, p. 681-697, 1973.

HSU, P. H. Precipitation of phosphate from solution using aluminum salt. *Water Research*, v. 9, n. 12, p. 1155-1161, 1975.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008*. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. 219 p.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2017*. Rio de Janeiro: IBGE, 2020. 124 p.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa da Pecuária Municipal 2016*. Rio de Janeiro: IBGE, 2016.

ISHIKAWA, S.; UEDA, N.; OKUMURA, Y.; IIDA, Y.; BABA, K. Recovery of coagulant from water supply plant sludge and its effect on clarification. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. v. 9, n. 2, p. 167-172, 2007.

IVES, K. J. Theory of operation of sludge blanket clarifiers. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, v. 39, n. 2, p. 243-260, 1968.

JENKINS, D.; FERGUSON, J. F.; MENAR, A. B. Chemical processes for phosphate removal. *Water research*, v. 5, n. 7, p. 369-389, 1971.

KEELEY, J.; SMITH, A. D.; JUDD, S. J.; JARVIS, P. Acidified and ultrafiltered recovered coagulants from water treatment works sludge for removal of phosphorus from wastewater. *Water research*, v. 88, p. 380-388, 2016.

KIM, J. G.; KIM, J. H., MOON, H.S.; CHON, C.M.; AHN, J. S. Removal capacity of water plant alum sludge for phosphorus in aqueous solutions. *Chemical Speciation & Bioavailability*, v. 14, n. 1-4, p. 67-73, 2002.

KRAUSE, S. Phosphorus in wastewater. In: SCHAUM, C. *Phosphorus: Polluter and resource of the future*. Removal and recovery from wastewater. London: IWA Publishing, 2018. Chapter 4.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, v. 22, n. 3, p. 651-665, 2005.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. *Bioresource technology*, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009.

LEE, S. H.; IAMCHATURAPATR, J.; POLPRASERT, C.; AHN, K. H. Application of chemical precipitation for piggery wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v. 49, n. 5-6, p. 381-388, 2004.

LEVINE, I. N. *Physical chemistry*. 6. ed. New York: McGraw Hill, 2009.

LIJKLEMA, L. Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides. *Environmental Science & Technology*, v. 14, n. 5, p.537-541, 1980.

MARGUTI, A. L.; FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELI, R. P. Full-scale effects of addition of sludge from water treatment stations into processes of sewage treatment by conventional activated sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 215, p. 283-293, 2018.

MASSCHELEIN, W.J.; DEVLEMINCK, R.; GENOT, J. The feasibility of coagulant recycling by alkaline reaction of aluminium hydroxide sludges. *Water Research*, v. 19, n. 11, p. 1363-1368, 1985.

METCALF & EDDY, INC. *Wastewater engineering treatment and reuse*. 5 ed. Boston: McGraw-Hill, 2013.

MOHAMMED, S. A.; SHANSHOOL, H. A. Phosphorus removal from water and waste water by chemical precipitation using alum and calcium chloride. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, v. 10, n. 2, p. 47-52, 2009.

MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*, 8 ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 2013.

MUISA, N.; NHAPI, I.; RUZIWA, W.; MANYUCHI, M. M. Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 35, n. 101187, 2020.

NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. Coagulant recovery from water treatment plant sludge and reuse in post-treatment of UASB reactor effluent treating municipal wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 17, p. 10407-10418, 2014.

NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. *Journal of Cleaner Production*. v. 96, p. 272-281, 2015.

OMOIKE, A. I.; VAN LOON, G. W. Removal of phosphorus and organic matter removal by alum during wastewater treatment. *Water Research*, v. 33, n. 17, p. 3617-3627, 1999.

PARSONS, S. A.; DANIELS, S. J. The use of recovered coagulants in wastewater treatment. *Environmental technology*, v. 20, n. 9, p. 979-986, 1999.

PERNITSKY, D. J.; EDZWALD, J. K. Solubility of polyaluminium coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, v. 52, n. 6, p. 395-406, 2003.

PERNITSKY, D. J.; EDZWALD, J. K. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, v. 55, n. 2, p. 121-141, 2006.

POWER, S. P. B. *Chemical phosphorus removal from municipal wastewater by the addition of waste alum sludge to the activated sludge system*, 1992. Dissertation (Master in Engineering) - University of Cape Town, Cape Town, South Africa, 1992.

RAZALI, M.; ZHAO, Y. Q.; BRUEN, M. Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v. 55, n. 3, p. 300-306, 2007.

RECHT, H. L.; GASSEMI, M. *Kinetics and mechanism of precipitation and nature of the precipitate obtained in phosphate removal from wastewater using aluminum (III) and iron (III) salts*. California: FWQA, 1970. 85 p.

RICHTER, C. A. *Tratamento de lodos de estações de tratamento de águas*. São Paulo: Editora Blücher, 2001. 102 p.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. *Métodos estatísticos aplicados à melhoria da qualidade*. Viçosa: Editora UFV, 2012. 385 p.

ROBERTS, J. M.; RODDY, C. P. Recovery and reuse of alum sludge at Tampa. *Journal of American Water Works Association*, v. 52, n. 7, p. 857-866, 1960.

RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. Influência da incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades tecnológicas de tijolos solocimento. *Cerâmica*, v. 59, n. 352, p. 551-556, 2013.

SALES, A.; CORDEIRO, J. S.; SOUZA, F. R. Estudo da resistência à compressão e da absorção de água em concretos produzidos com a adição conjunta de resíduos de construção e demolição e lodos de Estações de Tratamento de Água. *Revista Ambiente Construído*, v. 4, n. 2, p. 31-40, 2004.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. *Water Chemistry*. New York: John Willey & Sons Inc, 1980. 476 p.

SOARES, L. V.; ACHON, C. L.; MEGDA, C. R. Impactos ambientais provocados pelo lançamento in natura de lodos provenientes de Estações de Tratamento de Água. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004, Florianópolis-SC. *Anais...* São Paulo: ICTR 2004 (p. 248-257).

STUMM, W.; MORGAN, J. J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3. ed. New York: John Willey & Sons Inc, 1996. 1040 p.

SZABÓ, A.; TAKÁCS, I.; MURTHY, S.; DAIGGER, G. T.; LICSKO, I; SMITH, S. Significance of design and operational variables in chemical phosphorus removal. *Water Environment Research*, v. 80, n. 5, p. 407-416, 2008.

TAVARES, F. D. A.; RODRIGUES, J. B. R.; BELLI FILHO, P.; LOBO-RECIO, M. A.; LAPOLLI, F. R. Desempenho da macrófita *Lemna valdiviana* no tratamento terciário de efluentes de suinocultura e sua contribuição para a sustentabilidade da atividade. *Biotemas*, v. 21, n. 1, p. 17-27. 2008.

TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T. A; SOUZA, A. E.; ALESSIO, P.; SOUZA, S. A; SOUZA, N. R. The effect of incorporation of a Brazilian WTPs sludge on the properties of ceramic materials. *Applied Clay Science*, v. 53, p. 561-565, 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy. Method 3010A*. United States Environmental Protection Agency, US Governmental Printing Office, Washington DC, 1992.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Acid digestion of sediment, sludge and soils. Method 3050B*, 2. ed. United States Environmental Protection Agency, US Governmental Printing Office, Washington DC, 1996.

VAN BENSCHOTEN, J. E.; EDZWALD, J. K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts - I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Water Research*, v. 24, n. 12, p. 1519-1526, 1990.

VON SPERLING, M. *Lagoas de estabilização*. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2002.

VON SPERLING, M. *Princípios básicos do tratamento de esgotos*. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2016.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2017.

WANG, L. K.; YANG, J. Y. Total waste recycle system for water purification plant using alum as primary coagulant. *Resource Recovery and Conservation*, v. 1, n. 1, p. 67-84, 1975.

WANG, L. K.; VACCARI, D. A.; LI, Y.; SHAMMAS, N. K. Chemical precipitation. In: WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. *Physicochemical treatment processes*. Totowa: Humana Press Inc, 2005. v. 3, cap. 5, p. 141-197.

WEAVER, D. M.; RITCHIE, G. S. P. Phosphorus removal from piggery effluents of varying quality using lime and physico-chemical treatment methods. *Environmental Pollution*, v. 84, n. 3, p. 237-244, 1994.

XU, G. R.; YAN, Z. C.; WANG, Y. C.; WANG, N. Recycle of alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 663-669, 2009.

YANG, Y.; ZHAO, Y. Q.; BABATUNDE, A. O.; WANG, L.; REN, Y. X.; HAN, Y. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Separation and Purification Technology*, v. 51, n. 2, p. 193-200, 2006.

YANG, K.; LI, Z.; ZHANG, H.; QIAN, J.; CHEN, G. Municipal wastewater phosphorus removal by coagulation. *Environmental technology*, v. 31, n. 6, p. 601-609, 2010.

YANG, L.; WEI, J.; ZHANG, Y.; WANG, J.; WANG, D. Reuse of acid coagulant-recovered drinking waterworks sludge residual to remove phosphorus from wastewater. *Applied Surface Science*, n. 305, p. 337-346, 2014.

APÊNDICE A – DADOS BRUTOS DOS EXPERIMENTOS

Neste item são apresentados os resultados brutos dos Experimentos Preliminar, I e II que foram utilizados para realizar as respectivas análises estatísticas e gerar as superfícies de respostas.

Experimento preliminar

Matriz do delineamento e características do coagulante recuperado após os ensaios do Experimento preliminar

Ensaio	Gradiente (s ⁻¹)*	Tempo (min)*	pH	SST (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	Fósforo (mg L ⁻¹)	Alumínio (% recuperação)	Ferro (% extraído)
1	100 (-1)	5 (-1)	2,16	109	1100	6,7	63,9	37,3
2	100 (-1)	20 (1)	2,15	170	1118	7,1	64,7	44,0
3	200 (1)	5 (-1)	2,17	225	1124	7,1	65,1	47,3
4	200 (1)	20 (1)	2,06	354	1218	8,0	59,9	40,2
5	100 (-1)	12,5 (0)	2,04	126	1036	7,5	62,1	45,6
6	200 (1)	12,5 (0)	2,21	286	1163	7,7	62,9	45,5
7	150 (0)	5 (-1)	2,12	114	1061	7,0	58,1	42,2
8	150 (0)	20 (1)	2,05	238	1041	7,8	64,3	40,8
9	150 (0)	12,5 (0)	2,34	168	1027	6,9	68,5	43,2
10	150 (0)	12,5 (0)	2,15	182	1094	7,2	59,5	37,4
11	150 (0)	12,5 (0)	2,32	182	1082	7,5	66,6	41,0
12	150 (0)	12,5 (0)	2,27	184	998	7,7	58,6	37,6

*os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no delineamento composto central de face centrada

Experimento I

Lodo de ETA

Resultados dos ensaios de tratabilidade do Experimento I para o lodo de ETA

Experimento	Dose (A)	pH (B)	Eficiência de remoção (%)		
			P _{total}	P _{reativo}	DQO
1	1 (-1)	5,0 (-1)	19,5	16,6	29,6
2	3 (1)	5,0 (-1)	39,7	50,1	30,3
3	1 (-1)	8,0 (1)	22,6	26,7	43,6
4	3 (1)	8,0 (1)	45,2	47,6	52,3
5	2 (0)	5,0 (-1)	29,7	30,7	37,1
6	2 (0)	8,0 (1)	25,1	23,9	13,7
7	1 (-1)	6,5 (0)	20,9	19,0	23,1
8	3 (1)	6,5 (0)	42,5	45,8	30,7
9	2 (0)	6,5 (0)	23,4	22,4	15,7
10	2 (0)	6,5 (0)	28,9	16,1	41,5
11	2 (0)	6,5 (0)	28,2	28,6	16,1
12	2 (0)	6,5 (0)	21,9	18,5	11,9
13	2 (0)	6,5 (0)	27,8	19,3	39,9
14	2 (0)	6,5 (0)	20,7	24,9	10,8

*os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no delineamento composto central de face centrada

Coagulante recuperado**Resultados dos ensaios de tratabilidade do Experimento I para o coagulante recuperado**

Experimento	Dose	pH	Eficiência de remoção (%)				
			P _{total}	P _{reativo}	P _{orgânico}	DQO	SST
1	1 (-1)	5,0 (-1)	86,4	86,7	83,9	75,8	89,0
2	3 (1)	5,0 (-1)	98,3	98,0	99,9	64,5	63,6
3	1 (-1)	8,0 (1)	68,6	72,1	48,8	54,7	63,0
4	3 (1)	8,0 (1)	90,1	93,1	73,0	59,0	55,9
5	2 (0)	5,0 (-1)	85,0	88,1	78,2	66,8	41,3
6	2 (0)	8,0 (1)	89,0	89,5	80,3	34,0	36,6
7	1 (-1)	6,5 (0)	75,0	74,0	93,1	23,1	26,0
8	3 (1)	6,5 (0)	98,7	98,5	100	56,9	13,1
9	2 (0)	6,5 (0)	91,5	91,9	84,6	36,1	46,3
10	2 (0)	6,5 (0)	98,8	97,6	100	62,6	25,6
11	2 (0)	6,5 (0)	90,9	91,5	80,8	35,7	50,6
12	2 (0)	6,5 (0)	90,2	92,7	86,8	40,1	18,9
13	2 (0)	6,5 (0)	98,1	96,5	100	62,0	26,4
14	2 (0)	6,5 (0)	89,3	91,8	76,3	41,3	11,7

*os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no delineamento composto central de face centrada

Sulfato de alumínio**Resultados dos ensaios de tratabilidade do Experimento I para o sulfato de alumínio**

Experimento	Dose	pH	Eficiência de remoção (%)				
			P _{total}	P _{reativo}	P _{orgânico}	DQO	SST
1	1 (-1)	5,0 (-1)	91,3	91,1	92,4	76,6	93,2
2	3 (1)	5,0 (-1)	99,4	99,6	96,7	74,0	49,5
3	1 (-1)	8,0 (1)	67,0	69,3	53,5	57,0	70,1
4	3 (1)	8,0 (1)	69,3	75,7	33,1	59,2	64,0
5	2 (0)	5,0 (-1)	76,7	79,3	66,7	66,8	25,3
6	2 (0)	8,0 (1)	90,6	91,0	84,1	45,8	68,7
7	1 (-1)	6,5 (0)	73,7	72,4	98,2	34,0	27,5
8	3 (1)	6,5 (0)	99,6	99,4	100	73,6	66,4
9	2 (0)	6,5 (0)	95,0	95,7	81,9	49,6	72,8
10	2 (0)	6,5 (0)	98,3	97,1	100	69,5	72,1
11	2 (0)	6,5 (0)	94,4	95,3	79,5	47,5	70,4
12	2 (0)	6,5 (0)	92,8	93,8	87,4	57,2	62,2
13	2 (0)	6,5 (0)	97,3	96,2	100	68,9	73,3
14	2 (0)	6,5 (0)	92,7	93,8	86,7	56,3	57,7

*os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no delineamento composto central de face centrada

Experimento II

Sulfato de alumínio

Resultados dos ensaios de tratabilidade do Experimento II para o sulfato de alumínio

T_m (s)	G_m (s^{-1})	T_f (min)	G_f (s^{-1})	P_{rem} (%)	SST_{rem} (%)	DQO_{rem} (%)
10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)	88,8	88,4	79,1
30 (1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)	84,4	90,7	73,7
10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)	88,0	84,4	82,5
30 (1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)	85,2	79,1	73,7
10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)	90,4	83,8	78,1
30 (1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)	84,8	89,7	74,1
10 (-1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)	87,8	85,3	80,3
30 (1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)	84,6	80,4	72,6
10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	50 (1)	82,2	79,1	76,1
30 (1)	200(-1)	2 (-1)	50 (1)	88,6	91,4	76,0
10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)	76,3	76,1	79,4
30 (1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)	84,3	90,0	77,0
10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)	79,3	64,2	73,9
30 (1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)	85,4	72,1	74,0
10 (-1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)	76,9	66,7	75,6
30 (1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)	84,8	86,9	76,4

T_m = tempo de mistura; G_m = gradiente de mistura; T_f = tempo de floculação; G_m = gradiente de floculação; P_{rem} = remoção de fósforo; SST_{rem} = remoção de SST; DQO_{rem} = remoção de DQO; os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no fatorial 2^4

Coagulante recuperado**Resultados dos ensaios de tratabilidade do Experimento II para o coagulante recuperado**

T_m (s)	G_m (s^{-1})	T_f (min)	G_f (s^{-1})	P_{rem} (%)	SST_{rem} (%)	DQO_{rem} (%)
10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)	85	76,7	64,8
30 (1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)	82	74,5	65,0
10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)	84,5	72,5	74,2
30 (1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)	81,1	46,1	60,5
10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)	91,1	89,6	69,1
30 (1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)	85,9	84,5	66,3
10 (-1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)	88,4	81,9	71,1
30 (1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)	85,5	70,0	56,8
10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	50 (1)	75,9	45,9	62,7
30 (1)	200(-1)	2 (-1)	50 (1)	85,4	45,7	64,3
10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)	72,7	49,4	69,4
30 (1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)	81,9	61,2	65,5
10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)	80,3	43,9	64,1
30 (1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)	85,1	45,7	59,1
10 (-1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)	76,3	66,7	68,3
30 (1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)	85	67,5	62,8

T_m = tempo de mistura; G_m = gradiente de mistura; T_f = tempo de floculação; G_f = gradiente de floculação; P_{rem} = remoção de fósforo; SST_{rem} = remoção de SST; DQO_{rem} = remoção de DQO; os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no fatorial 2^4

Lodo de ETA**Resultados dos ensaios de tratabilidade do Experimento II para o lodo de ETA**

T_m (s)	G_m (s^{-1})	T_f (min)	G_f (s^{-1})	P_{rem} (%)	SST_{rem} (%)	DQO_{rem} (%)
10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)	30,1	18,4	37,2
30 (1)	200 (-1)	2 (-1)	30 (-1)	17,0	33,1	36,7
10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)	23,1	-12,5	49,2
30 (1)	400 (1)	2 (-1)	30 (-1)	13,9	-88,7	20,0
10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)	31,2	28,8	41,9
30 (1)	200 (-1)	15 (1)	30 (-1)	25,6	31,6	39,4
10 (-1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)	23,7	6,9	49,8
30 (1)	400 (1)	15 (1)	30 (-1)	16,0	-58,3	16,8
10 (-1)	200 (-1)	2 (-1)	50 (1)	4,2	-177	13,4
30 (1)	200(-1)	2 (-1)	50 (1)	17,7	-177,1	9,7
10 (-1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)	3,3	-112,2	29,4
30 (1)	400 (1)	2 (-1)	50 (1)	12,5	-157,5	20,9
10 (-1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)	12,4	-116,2	11,3
30 (1)	200 (-1)	15 (1)	50 (1)	15,3	-141,4	13,0
10 (-1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)	6,4	-76,7	18,9
30 (1)	400 (1)	15 (1)	50 (1)	17,2	-113,8	23,6

T_m = tempo de mistura; G_m = gradiente de mistura; T_f = tempo de floculação; G_f = gradiente de floculação; P_{rem} = remoção de fósforo; SST_{rem} = remoção de SST; DQO_{rem} = remoção de DQO; os valores entre parênteses nessas colunas representam os valores das variáveis codificadas no fatorial 2^4

APÊNDICE B - ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Experimento preliminar

Nos itens a seguir, são apresentados os resultados das análises da influência dos fatores gradiente de velocidade (A) e tempo de mistura (B) sobre as variáveis resposta: alumínio, ferro, SST, DQO e fósforo. Primeiramente, é apresentada a análise de significância dos coeficientes do modelo; essas análises foram realizadas com as variáveis codificadas. Para o modelo final, são apresentados os resultados da análise de regressão e, para validar a aplicação da ANOVA, são apresentados os resultados do teste de aderência dos resíduos a uma distribuição normal.

Alumínio

```
> dccr2 = ccd (2, n0 = c (0, 4), alpha = 1, randomize = F, inscribed = F, oneblock = T, coding
= list (x1 ~ (a - 150) / (150 - 100), x2 ~ (b - 12.5) / (12.5-5)))
```

```
> attach (dccr2)
```

```
> acod = x1
```

```
> bcod = x2
```

```
> a = 50* acod + 150
```

```
> b = 7.5*bcod + 12.5
```

#todos os comandos anteriores foram repetidos para cada variável resposta

```
> y = c (63.9,65.1,64.7,59.9,62.1,62.9,58.1,64.3,68.5,59.5,66.6,58.6)
```

```
> dccr2y = cbind (dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod =
acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach (dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)

      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 62.80000    1.92059 32.6983 5.442e-08 ***
acod        -0.46667    1.71783 -0.2717  0.7950
bcod         0.30000    1.71783  0.1746  0.8671
a2cod        0.70000    2.57674  0.2717  0.7950
b2cod       -0.60000    2.57674 -0.2329  0.8236
abcod       -1.50000    2.10390 -0.7130  0.5026
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared:  0.1057,    Adjusted R-squared:  -0.6395
F-statistic: 0.1418 on 5 and 6 DF,  p-value: 0.9755
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 5

```
> mod5 = rsm (y ~ FO (bcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod5)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(bcod), data = dccr2y)

      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 62.85000    0.99268 63.3134 2.351e-14 ***
bcod         0.30000    1.40386  0.2137  0.8351
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Teste de aderência dos resíduos do modelo 5 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod5)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data:  res
D = 0.17255, p-value = 0.81
alternative hypothesis: two-sided
```

Ferro

```
> y = c (37.3,47.3,44,40.2,45.6,45.5,42.2,40.8,43.2,37.4,41,37.6)
```

```
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	40.6417	1.2430	32.6973	5.443e-08 ***
acod	1.0167	1.1117	0.9145	0.39573
bcod	-0.3000	1.1117	-0.2698	0.79632
a2cod	3.2250	1.6676	1.9339	0.10129
b2cod	-0.8250	1.6676	-0.4947	0.63839
abcd	-3.4500	1.3616	-2.5338	0.04445 *

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.649, Adjusted R-squared: 0.3565
F-statistic: 2.219 on 5 and 6 DF, p-value: 0.18

ANOVA

Analysis of Variance Table

Response: y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod)	5	82.274	16.4548	2.2189	0.1800
Residuals	6	44.495	7.4158		
Lack of fit	3	20.895	6.9650	0.8854	0.5387
Pure error	3	23.600	7.8667		

Teste de aderência dos resíduos do modelo 1 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod1)
```

```
> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))
```

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

data: res

D = 0.10144, p-value = 0.9983

alternative hypothesis: two-sided

SST

```
> y = c(109,225,170,354,126,286,114,238,168,182,182,184)
```

```
> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	177.0833	4.4325	39.9512	1.644e-08	***
acod	76.6667	3.9645	19.3381	1.238e-06	***
bcod	52.3333	3.9645	13.2003	1.167e-05	***
a2cod	32.7500	5.9468	5.5072	0.001505	**
b2cod	2.7500	5.9468	0.4624	0.660066	
abcod	17.0000	4.8556	3.5011	0.012808	*

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.99,    Adjusted R-squared:  0.9817
F-statistic: 119.3 on 5 and 6 DF,  p-value: 6.401e-06
```

ANOVA

Analysis of Variance Table

Response: y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod)	5	56276	11255.2	119.3479	6.401e-06
Residuals	6	566	94.3		
Lack of fit	3	402	133.9	2.4502	0.2405
Pure error	3	164	54.7		

Teste de aderência dos resíduos do modelo 1 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod1)
```

```
> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))
```

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

```
data: res
```

```
D = 0.25349, p-value = 0.4236
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

DQO

```
> y = c(1100,1124,1118,1218,1036,1163,1061,1041,1027,1094,1082,988)
```

```
> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1041.542	20.045	51.9612	3.41e-09 ***
acod	41.833	17.928	2.3333	0.05837 .
bcod	15.333	17.928	0.8553	0.42524
a2cod	70.375	26.893	2.6169	0.03975 *
b2cod	21.875	26.893	0.8134	0.44705
abcod	19.000	21.958	0.8653	0.42012

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.7388,    Adjusted R-squared:  0.5211
F-statistic: 3.394 on 5 and 6 DF,  p-value: 0.08446
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod2)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, b2cod, a2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1041.542	19.682	52.9196	2.255e-10 ***
acod	41.833	17.604	2.3764	0.04914 *
bcod	15.333	17.604	0.8710	0.41261
b2cod	21.875	26.406	0.8284	0.43476
a2cod	70.375	26.406	2.6652	0.03223 *

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.7062,    Adjusted R-squared:  0.5383
F-statistic: 4.206 on 4 and 7 DF,  p-value: 0.04773
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod3)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(acod, a2cod, bcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1048.833	17.255	60.7838	5.964e-12 ***
acod	41.833	17.255	2.4244	0.04156 *
a2cod	77.667	24.402	3.1827	0.01294 *
bcod	15.333	17.255	0.8886	0.40013

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.6774,    Adjusted R-squared:  0.5564
F-statistic: 5.599 on 3 and 8 DF,  p-value: 0.02295
```

```
# avaliação da significância dos coeficientes do modelo 4
```

```
> mod4 = rsm (y ~ FO (acod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod4)
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, a2cod), data = dccr2y)
```

```

              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 1048.833      17.052  61.5069 4.003e-13 ***
acod          41.833       17.052   2.4532  0.03656 *
a2cod         77.667       24.116   3.2206  0.01048 *
---

```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.6455,    Adjusted R-squared:  0.5668
```

```
F-statistic: 8.195 on 2 and 9 DF,  p-value: 0.009399
```

```
# ANOVA
```

```
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
```

```

              Df Sum Sq Mean Sq F value  Pr(>F)
FO(acod, a2cod) 2  28596   14298   8.1953 0.009399
Residuals       9  15702    1745
Lack of fit      0     0      Inf
Pure error       9  15702    1745

```

Foi observado que após a redução do modelo a uma única variável (no caso, a_{cod}) o R não conseguia fazer a análise de falta de ajuste corretamente. No entanto, como o somatório de quadrados e grau de liberdade do erro puro não variam ao longo do processo de retirada de termos do modelo e com o valor de somatório de quadrados e grau de liberdade dos resíduos obtido pela análise no R, foi possível fazer a análise de falta de ajuste no MS Excel. Em todas as análises que ocorreu esse problema, a análise de falta de ajuste foi realizada no MS Excel.

```
#ANOVA
```

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F _{calc}	p _{valor}
f(a_{cod}, a_{cod}^2)	2	28596	14298	8,19	0,0094
Falta de ajuste	6	8389,2	1398,2	0,574	0,7426
Resíduo puro	3	7312,8	2437,6	-	-
Resíduo	9	15702	1745	-	-

Teste de aderência dos resíduos do modelo 4 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod4)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data: res
```

```
D = 0.14332, p-value = 0.9371
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

Fósforo

```
> y = c (6.7,7.1,7.1,8,7.5,7.7,7,7.8,6.9,7.2,7.5,7.7)
```

```
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	7.40000	0.14161	52.2579	3.295e-09 ***
acod	0.25000	0.12666	1.9739	0.09584 .
bcod	0.35000	0.12666	2.7634	0.03271 *
a2cod	0.05000	0.18998	0.2632	0.80122
b2cod	-0.15000	0.18998	-0.7895	0.45985
abcod	0.12500	0.15512	0.8058	0.45109

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.6809, Adjusted R-squared: 0.4151
```

```
F-statistic: 2.561 on 5 and 6 DF, p-value: 0.1418
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod2)
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	7.40000	0.13801	53.6181	2.057e-10 ***
acod	0.25000	0.12344	2.0252	0.08249 .
bcod	0.35000	0.12344	2.8353	0.02521 *
a2cod	0.05000	0.18516	0.2700	0.79492
b2cod	-0.15000	0.18516	-0.8101	0.44455

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.6464, Adjusted R-squared: 0.4444
```

```
F-statistic: 3.199 on 4 and 7 DF, p-value: 0.08576
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod3)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	7.41667	0.11607	63.8983	4.002e-12 ***
acod	0.25000	0.11607	2.1539	0.06339 .
bcod	0.35000	0.11607	3.0154	0.01668 *
b2cod	-0.13333	0.16415	-0.8123	0.44013

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.6427, Adjusted R-squared: 0.5087

F-statistic: 4.797 on 3 and 8 DF, p-value: 0.03386

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 4

```
> mod4 = rsm (y ~ FO (acod, bcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod4)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	7.350000	0.080508	91.2957	1.151e-14 ***
acod	0.250000	0.113855	2.1958	0.05572 .
bcod	0.350000	0.113855	3.0741	0.01327 *

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.6133, Adjusted R-squared: 0.5273

F-statistic: 7.136 on 2 and 9 DF, p-value: 0.01391

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 5

```
> mod5 = rsm (y ~ FO (bcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod5)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(bcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	7.350000	0.094648	77.6558	3.062e-15 ***
bcod	0.350000	0.133853	2.6148	0.02583 *

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.4061, Adjusted R-squared: 0.3467

F-statistic: 6.837 on 1 and 10 DF, p-value: 0.02583

#Como houve problemas com a análise falta de ajuste, a análise foi complementada no MS Excel.

#ANOVA

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F _{calc}	p _{valor}
f(b _{cod})	1	0,7350	0,735	6,84	0,026
Falta de ajuste	7	0,6452	0,922	0,75	0,661
Resíduo puro	3	0,3675	0,123	-	-
Resíduo	10	1,0217	0,114	-	-

Teste de aderência dos resíduos do modelo 5 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod5)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data: res
```

```
D = 0.20881, p-value = 0.6721
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

Experimento I

Nos itens a seguir, são apresentados os resultados das análises da influência dos fatores dose molar Al/P (A) e pH (B), para cada reagente de alumínio, sobre as variáveis resposta: fósforo total, fósforo reativo, fósforo orgânico, DQO e SST. Primeiramente, é apresentada a análise de significância dos coeficientes do modelo; essas análises foram realizadas com as variáveis codificadas. Para o modelo final, são apresentados os resultados da análise de regressão e, para validar a aplicação da ANOVA, são apresentados os resultados do teste de aderência dos resíduos do modelo a uma distribuição normal.

Lodo de ETA

```
> library (rsm)
```

```
> dccr2 = ccd (2, n0 = c (0, 6), alpha = 1, randomize = F, inscribed = F, oneblock = T, coding = list (x1 ~ a - 2) / (2 - 1), x2 ~ (b - 6.5) / (6.5-5))
```

```
> attach (dccr2)
```

```
> acod = x1
```

```
> bcod = x2
```

```
> a = acod + 2
```

```
> b = 1.5*bcod + 6.5
```

#todos os comandos anteriores foram repetidos para cada variável resposta e para cada reagente de alumínio utilizado

Fósforo total

```
> y = c (19.5,39.7,22.6,45.2,20.9,42.5,29.7,25.1,23.4,28.9,28.2,21.9,27.8,20.7)
```

```
> dccr2y = cbind (dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod = acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach (dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	25.40882	1.31205	19.3658	5.247e-08	***
acod	10.73333	1.39678	7.6843	5.828e-05	***
bcod	0.66667	1.39678	0.4773	0.64592	
a2cod	5.51471	2.03262	2.7131	0.02653	*
b2cod	1.21471	2.03262	0.5976	0.56663	
abcod	0.60000	1.71070	0.3507	0.73485	

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.8979, Adjusted R-squared: 0.8341
```

```
F-statistic: 14.07 on 5 and 8 DF, p-value: 0.0008622
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod2)
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	25.40882	1.24649	20.3844	7.676e-09	***
acod	10.73333	1.32699	8.0885	2.027e-05	***
bcod	0.66667	1.32699	0.5024	0.62745	
a2cod	5.51471	1.93105	2.8558	0.01891	*
b2cod	1.21471	1.93105	0.6290	0.54496	

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.8964, Adjusted R-squared: 0.8503
```

```
F-statistic: 19.46 on 4 and 9 DF, p-value: 0.000187
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod3)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

```

              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 25.71250    1.11394 23.0825 5.263e-10 ***
acod         10.73333    1.28627  8.3446 8.123e-06 ***
bcod         0.66667    1.28627  0.5183 0.615525
a2cod        6.02083    1.70157  3.5384 0.005371 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```

```
Multiple R-squared:  0.8918,    Adjusted R-squared:  0.8593
```

```
F-statistic: 27.47 on 3 and 10 DF,  p-value: 3.829e-05
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 4

```
> mod4 = rsm (y ~ FO (acod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod4)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, a2cod), data = dccr2y)
```

```

              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 25.7125    1.0763 23.8904 7.879e-11 ***
acod         10.7333    1.2428  8.6366 3.131e-06 ***
a2cod        6.0208     1.6440  3.6622 0.00374 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```

```
Multiple R-squared:  0.8889,    Adjusted R-squared:  0.8687
```

```
F-statistic: 44 on 2 and 11 DF,  p-value: 5.644e-06
```

ANOVA

Como houve problemas com a análise de falta de ajuste, a análise foi complementada no MS Excel.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F _{calc}	p _{valor}
f(a _{cod} , a _{cod} ²)	2	815,51	407,75	44,00	5,64x10 ⁻⁶
Falta de ajuste	6	38,13	6,36	0,498	0,790
Resíduo puro	5	63,81	12,76	-	-
Resíduo	11	101,94	9,27	-	-

Teste de aderência dos resíduos do modelo 4 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod4)
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

```
data: res
D = 0.1447, p-value = 0.8912
alternative hypothesis: two-sided
```

Fósforo reativo

```
> y = c (16.6,50.1,26.7,47.6,19,45.8,30.7,23.9,22.4,16.1,28.6,18.5,19.3,24.9)
> dccr2y = cbind (dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod =
acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
> attach (dccr2y)
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	21.96471	1.65376	13.2817	9.859e-07 ***
acod	13.53333	1.76056	7.6869	5.814e-05 ***
bcod	0.13333	1.76056	0.0757	0.941491
a2cod	9.44118	2.56200	3.6851	0.006174 **
b2cod	4.34118	2.56200	1.6944	0.128629
abcod	-3.15000	2.15624	-1.4609	0.182182

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.9162,    Adjusted R-squared:  0.8638
```

```
F-statistic: 17.49 on 5 and 8 DF,  p-value: 0.0004016
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
> summary (mod2)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	21.96471	1.75487	12.5164	5.374e-07 ***
acod	13.53333	1.86820	7.2440	4.847e-05 ***
bcod	0.13333	1.86820	0.0714	0.944664
a2cod	9.44118	2.71864	3.4728	0.007018 **
b2cod	4.34118	2.71864	1.5968	0.144770

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.8938, Adjusted R-squared: 0.8466
F-statistic: 18.94 on 4 and 9 DF, p-value: 0.0002081

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod3)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	23.05000	1.73877	13.2565	1.139e-07 ***
acod	13.53333	2.00776	6.7405	5.102e-05 ***
bcod	0.13333	2.00776	0.0664	0.948361
a2cod	11.25000	2.65602	4.2357	0.001728 **

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.8637, Adjusted R-squared: 0.8228
F-statistic: 21.13 on 3 and 10 DF, p-value: 0.0001198

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 4

```
> mod4 = rsm(y ~ FO(acod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod4)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, a2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	23.0500	1.6582	13.9004	2.533e-08 ***
acod	13.5333	1.9147	7.0679	2.078e-05 ***
a2cod	11.2500	2.5330	4.4414	0.0009927 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.8637, Adjusted R-squared: 0.8389
F-statistic: 34.84 on 2 and 11 DF, p-value: 1.739e-05

ANOVA

Como houve problemas com a análise da falta de ajuste, a análise foi complementada no MS Excel.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F _{calc}	p _{valor}
f(a _{cod} , a _{cod} ²)	2	1532,84	766,0	34,81	1,74x10 ⁻⁵
Falta de ajuste	6	136,30	22,72	1,074	0,478
Resíduo puro	5	105,67	21,13	-	-
Resíduo	11	241,97	22,00	-	-

Teste de aderência dos resíduos do modelo 4 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod4)
```

```
> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data: res
```

```
D = 0.11514, p-value = 0.9818
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

DQO

```
> y = c(29.6,30.3,43.6,52.3,23.1,30.7,37.1,13.7,15.7,16.1,11.9,10.8)
```

```
> dccr2y = cbind(dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod = acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach(dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```

      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 13.5792     4.5474  2.9861 0.02444 *
acod         2.8333     4.0674  0.6966 0.51212
bcod         2.1000     4.0674  0.5163 0.62411
a2cod        13.4125     6.1010  2.1984 0.07026 .
b2cod        11.9125     6.1010  1.9525 0.09871 .
abcod         2.0000     4.9815  0.4015 0.70197
---

```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.6979,    Adjusted R-squared:  0.4461
```

```
F-statistic: 2.772 on 5 and 6 DF,  p-value: 0.1234
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 5

```
> mod5 = rsm (y ~ FO (acod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod5)
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod), data = dccr2y)
```

```

              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 26.2417      4.0031  6.5553 6.43e-05 ***
acod         2.8333      5.6612  0.5005  0.6276

```

```
---
```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.02444, Adjusted R-squared: -0.07312
```

```
F-statistic: 0.2505 on 1 and 10 DF, p-value: 0.6276
```

Teste de aderência dos resíduos do modelo 5 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod5)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data:  res
```

```
D = 0.19514, p-value = 0.6821
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

Coagulante recuperado

Fósforo total

```
> y = c (75.7,98.3,68.6,90.1,75,98.7,96,89,91.5,98.8,90.9,90.2,98.1,89.3)
```

```
> dccr2y = cbind (dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod =
acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach (dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	93.4912	1.3237	70.6310	1.798e-12 ***
acod	11.3000	1.4091	8.0191	4.293e-05 ***
bcod	-3.7167	1.4091	-2.6375	0.029827 *
a2cod	-7.7147	2.0506	-3.7622	0.005527 **
b2cod	-2.0647	2.0506	-1.0069	0.343473
abcod	-0.2750	1.7258	-0.1593	0.877348

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.9212,    Adjusted R-squared:  0.8719
F-statistic: 18.69 on 5 and 8 DF,  p-value: 0.0003163
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod2)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	93.4912	1.2499	74.7969	6.903e-14 ***
acod	11.3000	1.3307	8.4921	1.370e-05 ***
bcod	-3.7167	1.3307	-2.7931	0.020947 *
a2cod	-7.7147	1.9364	-3.9841	0.003186 **
b2cod	-2.0647	1.9364	-1.0663	0.314070

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.9209,    Adjusted R-squared:  0.8857
F-statistic: 26.2 on 4 and 9 DF,  p-value: 5.663e-05
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod3)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	92.9750	1.1602	80.1340	2.238e-15 ***
acod	11.3000	1.3397	8.4345	7.387e-06 ***
bcod	-3.7167	1.3397	-2.7742	0.0196458 *
a2cod	-8.5750	1.7723	-4.8383	0.0006832 ***

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.9109,    Adjusted R-squared:  0.8842
F-statistic: 34.08 on 3 and 10 DF,  p-value: 1.462e-05
```

ANOVA

Analysis of Variance Table

Response: y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(acod, bcod, a2cod)	3	1101.13	367.04	34.0822	1.462e-05
Residuals	10	107.69	10.77		
Lack of fit	5	19.96	3.99	0.2275	0.935
Pure error	5	87.73	17.55		

Teste de aderência dos resíduos do modelo 3 a uma distribuição normal

> res=residuals(mod3)

> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

data: res

D = 0.25004, p-value = 0.2938

alternative hypothesis: two-sided

Fósforo reativo

> y = c(78.6,98,72.1,93.1,74,98.5,97.6,89.5,91.9,97.6,91.5,92.7,96.5,91.8)

> dccr2y = cbind(dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod = acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)

> attach(dccr2y)

> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)

> summary(mod1)

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

Call:

rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	93.74706	0.90084	104.0663	8.121e-14 ***
acod	10.81667	0.95902	11.2789	3.433e-06 ***
bcod	-3.25000	0.95902	-3.3889	0.0095156 **
a2cod	-7.73824	1.39558	-5.5448	0.0005443 ***
b2cod	-0.43824	1.39558	-0.3140	0.7615399
abcod	0.40000	1.17455	0.3406	0.7422086

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.957, Adjusted R-squared: 0.9301

F-statistic: 35.58 on 5 and 8 DF, p-value: 2.937e-05

```
# avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2
```

```
> mod2 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod2)
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	93.74706	0.85545	109.5875	2.227e-15 ***
acod	10.81667	0.91070	11.8773	8.404e-07 ***
bcod	-3.25000	0.91070	-3.5687	0.0060367 **
a2cod	-7.73824	1.32526	-5.8390	0.0002471 ***
b2cod	-0.43824	1.32526	-0.3307	0.7484562

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.9563, Adjusted R-squared: 0.9369
```

```
F-statistic: 49.29 on 4 and 9 DF, p-value: 4.026e-06
```

```
# avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3
```

```
> mod3 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod3)
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	93.63750	0.75275	124.3941	< 2.2e-16 ***
acod	10.81667	0.86920	12.4444	2.074e-07 ***
bcod	-3.25000	0.86920	-3.7391	0.003852 **
a2cod	-7.92083	1.14984	-6.8886	4.253e-05 ***

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.9558, Adjusted R-squared: 0.9426
```

```
F-statistic: 72.1 on 3 and 10 DF, p-value: 4.477e-07
```

```
# ANOVA
```

```
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
```

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(acod, bcod, a2cod)	3	980.48	326.83	72.0990	4.477e-07
Residuals	10	45.33	4.53		
Lack of fit	5	9.60	1.92	0.2686	0.9123
Pure error	5	35.73	7.15		

```
# Teste de aderência dos resíduos do modelo 3 a uma distribuição normal
```

```
> res=residuals(mod3)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

```
data: res
D = 0.1827, p-value = 0.6732
alternative hypothesis: two-sided
```

Fósforo orgânico

```
> y = c(49.6,99.9,48.8,73,93.1,100,47.6,80.3,84.6,100,80.8,86.8,100,76.3)
> dccr2y = cbind(dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod =
acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
> attach(dccr2y)
> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	88.62353	5.31008	16.6897	1.68e-07 ***
acod	13.56667	5.65301	2.3999	0.04318 *
bcod	0.83333	5.65301	0.1474	0.88645
a2cod	6.30588	8.22634	0.7665	0.46537
b2cod	-26.29412	8.22634	-3.1963	0.01268 *
abcod	-6.52500	6.92349	-0.9424	0.37355

```
---
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.6835, Adjusted R-squared: 0.4856
F-statistic: 3.455 on 5 and 8 DF, p-value: 0.05857
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
> summary(mod2)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	88.62353	5.27699	16.7943	4.213e-08 ***
acod	13.56667	5.61779	2.4149	0.03893 *
bcod	0.83333	5.61779	0.1483	0.88535
a2cod	6.30588	8.17508	0.7714	0.46027
b2cod	-26.29412	8.17508	-3.2164	0.01055 *

```
---
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.6483, Adjusted R-squared: 0.492
F-statistic: 4.148 on 4 and 9 DF, p-value: 0.03554
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod3)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	90.20000	4.76561	18.9273	3.676e-09	***
acod	13.56667	5.50285	2.4654	0.033367	*
bcod	0.83333	5.50285	0.1514	0.882643	
b2cod	-23.66667	7.27958	-3.2511	0.008704	**

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.6251, Adjusted R-squared: 0.5126

F-statistic: 5.557 on 3 and 10 DF, p-value: 0.01662

ANOVA

Analysis of Variance Table

Response: y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(acod, bcod, b2cod)	3	3028.87	1009.62	5.5569	0.01662
Residuals	10	1816.88	181.69		
Lack of fit	5	1327.19	265.44	2.7103	0.14894
Pure error	5	489.69	97.94		

Teste de aderência dos resíduos do modelo 3 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod3)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

data: res

D = 0.2277, p-value = 0.4623

alternative hypothesis: two-sided

DQO

```
> y = c (64.1,64.5,54.7,59,23.1,56.9,71.2,34,36.1,62.6,35.7,40.1,62,41.3)
```

```
> dccr2y = cbind (dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod = acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach (dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	44.62059	5.35604	8.3309	3.258e-05 ***
acod	6.41667	5.70194	1.1253	0.2931
bcod	-8.68333	5.70194	-1.5229	0.1663
a2cod	0.41765	8.29755	0.0503	0.9611
b2cod	13.01765	8.29755	1.5689	0.1553
abcod	0.97500	6.98343	0.1396	0.8924

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.4545,    Adjusted R-squared:  0.1136
F-statistic: 1.333 on 5 and 8 DF,  p-value: 0.3411
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 5

```
> mod5 = rsm (y ~ FO (bcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod5)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(bcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	50.3786	3.7864	13.3052	1.518e-08 ***
bcod	-8.6833	5.7838	-1.5013	0.1591

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.1581,    Adjusted R-squared:  0.08797
F-statistic: 2.254 on 1 and 12 DF,  p-value: 0.1591
```

Teste de aderência dos resíduos do modelo 5 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod5)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data:  res
D = 0.21579, p-value = 0.4681
alternative hypothesis: two-sided
```

SST

```
> y = c (74.1,63.6,63,55.9,26,13.1,79.5,36.6,46.3,25.6,50.6,18.9,26.4,11.7)
```

```
> dccr2y = cbind (dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod =
acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach (dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	27.9794	5.6742	4.9310	0.001148 **
acod	-5.0833	6.0407	-0.8415	0.424498
bcod	-10.2833	6.0407	-1.7023	0.127101
a2cod	-2.6176	8.7905	-0.2978	0.773457
b2cod	35.8824	8.7905	4.0820	0.003525 **
abcod	0.8500	7.3983	0.1149	0.911363

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.7391,    Adjusted R-squared:  0.576
F-statistic: 4.533 on 5 and 8 DF,  p-value: 0.02946
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 5

```
> mod5 = rsm (y ~ FO (bcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod5)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ F0(bcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	42.2357	6.0154	7.0213	1.392e-05 ***
bcod	-10.2833	9.1886	-1.1191	0.285

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.09451,    Adjusted R-squared:  0.01905
F-statistic: 1.252 on 1 and 12 DF,  p-value: 0.285
```

Teste de aderência dos resíduos do modelo 5 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod5)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data:  res
D = 0.19658, p-value = 0.5845
alternative hypothesis: two-sided
```

Sulfato de alumínio

Fósforo total

```
> y = c (82.6,99.4,63.7,81.6,73.7,99,98.7,90.6,95,98.3,94.4,92.8,97.3,92.7)
```

```
> dccr2y = cbind (dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod =
acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach (dCCR2y)
> mod1 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dCCR2y)
> summary (mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dCCR2y)

            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 95.5647      1.3182 72.4940 1.460e-12 ***
acod         10.0000      1.4034  7.1257 9.944e-05 ***
bcod         -7.4667      1.4034 -5.3205 0.0007106 ***
a2cod        -10.6588      2.0422 -5.2193 0.0008033 ***
b2cod         -2.3588      2.0422 -1.1550 0.2814084
abcod         0.2750      1.7188  0.1600 0.8768492
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared:  0.9374,    Adjusted R-squared:  0.8983
F-statistic: 23.95 on 5 and 8 DF,  p-value: 0.0001284
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dCCR2y)
> summary (mod2)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dCCR2y)

            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 95.5647      1.2448 76.7688 5.464e-14 ***
acod         10.0000      1.3252  7.5459 3.520e-05 ***
bcod         -7.4667      1.3252 -5.6342 0.0003200 ***
a2cod        -10.6588      1.9285 -5.5270 0.0003671 ***
b2cod         -2.3588      1.9285 -1.2231 0.2523355
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared:  0.9372,    Adjusted R-squared:  0.9093
F-statistic: 33.57 on 4 and 9 DF,  p-value: 2.036e-05
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod), data = dCCR2y)
> summary (mod3)
```

```
Call:
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)

              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  94.9750      1.1758  80.7743 2.067e-15 ***
acod         10.0000      1.3577   7.3654 2.410e-05 ***
bcod         -7.4667      1.3577  -5.4995 0.000262 ***
a2cod        -11.6417      1.7961  -6.4817 7.057e-05 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared:  0.9267,    Adjusted R-squared:  0.9048
F-statistic: 42.17 on 3 and 10 DF,  p-value: 5.534e-06
```

ANOVA

Analysis of Variance Table

```
Response: y
```

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(acod, bcod, a2cod)	3	1399.18	466.39	42.1686	5.534e-06
Residuals	10	110.60	11.06		
Lack of fit	5	83.97	16.79	3.1535	0.1166
Pure error	5	26.63	5.33		

Teste de aderência dos resíduos do modelo 3 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod3)
> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))
```

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

```
data: res
D = 0.12835, p-value = 0.9525
alternative hypothesis: two-sided
```

Fósforo reativo

```
> y = c(83.1,99.6,63.1,83.7,72.4,99.4,99.2,91,95.7,97.1,95.3,93.8,96.2,93.8)
> dccr2y = cbind(dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod =
acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
> attach(dccr2y)
> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

Call:

```
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	95.7059	1.1498	83.2349	4.841e-13 ***
acod	10.6833	1.2241	8.7276	2.322e-05 ***
bcod	-7.3500	1.2241	-6.0045	0.0003218 ***
a2cod	-10.9735	1.7813	-6.1604	0.0002709 ***
b2cod	-1.7735	1.7813	-0.9956	0.3485855
abcod	1.0250	1.4992	0.6837	0.5134761

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.954, Adjusted R-squared: 0.9253

F-statistic: 33.2 on 5 and 8 DF, p-value: 3.812e-05

> mod2 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)

> summary(mod2)

Call:

```
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	95.7059	1.1153	85.8125	2.008e-14 ***
acod	10.6833	1.1873	8.9979	8.555e-06 ***
bcod	-7.3500	1.1873	-6.1904	0.0001607 ***
a2cod	-10.9735	1.7278	-6.3512	0.0001327 ***
b2cod	-1.7735	1.7278	-1.0265	0.3314683

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.9513, Adjusted R-squared: 0.9297

F-statistic: 43.99 on 4 and 9 DF, p-value: 6.533e-06

> mod3 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)

> summary(mod3)

Call:

```
rsm(formula = y ~ F0(acod, bcod, a2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	95.2625	1.0310	92.3980	5.397e-16 ***
acod	10.6833	1.1905	8.9738	4.248e-06 ***
bcod	-7.3500	1.1905	-6.1739	0.000105 ***
a2cod	-11.7125	1.5749	-7.4371	2.218e-05 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.9456, Adjusted R-squared: 0.9293

F-statistic: 57.99 on 3 and 10 DF, p-value: 1.256e-06

ANOVA

Analysis of Variance Table

Response: y

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(acod, bcod, a2cod)	3	1479.28	493.09	57.986	1.256e-06
Residuals	10	85.04	8.50		
Lack of fit	5	76.33	15.27	8.765	0.01627
Pure error	5	8.71	1.74		

Teste de aderência dos resíduos do modelo 3 a uma distribuição normal

> res=residuals(mod3)

> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))

One-sample Kolmogorov-Smirnov test

data: res

D = 0.14485, p-value = 0.9306

alternative hypothesis: two-sided

Fósforo orgânico

> y = c(78,96.7,69.3,63.7,98.2,100,83.6,84.1,81.9,100,79.5,87.4,100,86.7)

> dccr2y = cbind(dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod = acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)

> attach(dccr2y)

> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)

> summary(mod1)

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

Call:

rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	91.2235	3.7087	24.5973	7.972e-09 ***
acod	2.4833	3.9482	0.6290	0.54690
bcod	-6.8667	3.9482	-1.7392	0.12019
a2cod	1.9559	5.7455	0.3404	0.74230
b2cod	-13.2941	5.7455	-2.3138	0.04939 *
abcod	-6.0750	4.8355	-1.2563	0.24444

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.575, Adjusted R-squared: 0.3094

F-statistic: 2.165 on 5 and 8 DF, p-value: 0.1585

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod2)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	91.2235	3.8260	23.8432	1.917e-09 ***
acod	2.4833	4.0731	0.6097	0.5571
bcod	-6.8667	4.0731	-1.6859	0.1261
a2cod	1.9559	5.9272	0.3300	0.7490
b2cod	-13.2941	5.9272	-2.2429	0.0516 .

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.4911, Adjusted R-squared: 0.265

F-statistic: 2.172 on 4 and 9 DF, p-value: 0.1535

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm (y ~ FO (acod, bcod b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod3)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	91.7125	3.3666	27.2423	1.028e-10 ***
acod	2.4833	3.8874	0.6388	0.53729
bcod	-6.8667	3.8874	-1.7664	0.10778
b2cod	-12.4792	5.1425	-2.4267	0.03565 *

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.485, Adjusted R-squared: 0.3305

F-statistic: 3.139 on 3 and 10 DF, p-value: 0.07396

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 4

```
> mod4 = rsm (y ~ FO (acod, bcod b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod4)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(bcod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	91.7125	3.2747	28.0062	1.408e-11 ***
bcod	-6.8667	3.7813	-1.8159	0.09671 .
b2cod	-12.4792	5.0022	-2.4947	0.02978 *

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.464, Adjusted R-squared: 0.3665

F-statistic: 4.761 on 2 and 11 DF, p-value: 0.0324

#ANOVA

Como houve problemas com a análise da falta de ajuste, a análise foi complementada no MS Excel.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F _{calc}	p _{valor}
f(b _{cod} , b _{cod} ²)	2	816,84	408,32	4,76	0,03
Falta de ajuste	6	553,57	92,26	1,18	0,43
Resíduo puro	5	390,13	78,03	-	-
Resíduo	11	943,70	85,79	-	-

Teste de aderência dos resíduos do modelo 4 a uma distribuição normal

```
> res=residuals(mod4)
```

```
> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data: res
```

```
D = 0.20537, p-value = 0.5962
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

DQO

```
> y = c(68.3,74,41,53.9,34,73.6,79.7,45.8,49.6,69.5,47.5,57.2,68.9,56.3)
```

```
> dccr2y = cbind(dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod = acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach(dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```

      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 58.0588      3.7782 15.3669 3.195e-07 ***
acod          9.7000      4.0222  2.4116 0.042400 *
bcod        -13.5500      4.0222 -3.3688 0.009803 **
a2cod        -3.9353      5.8531 -0.6723 0.520308
b2cod         5.0147      5.8531  0.8568 0.416503
abcod         1.8000      4.9261  0.3654 0.724286
---

```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.6941, Adjusted R-squared:  0.5029
```

```
F-statistic: 3.631 on 5 and 8 DF, p-value: 0.05194
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod2)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	58.0588	3.5917	16.1647	5.883e-08 ***
acod	9.7000	3.8237	2.5368	0.031875 *
bcod	-13.5500	3.8237	-3.5437	0.006277 **
a2cod	-3.9353	5.5642	-0.7072	0.497315
b2cod	5.0147	5.5642	0.9012	0.390940

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.689, Adjusted R-squared: 0.5508

F-statistic: 4.985 on 4 and 9 DF, p-value: 0.02139

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 3

```
> mod3 = rsm (y ~ FO (acod, bcod, b2cod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod3)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, b2cod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	57.0750	3.2276	17.6836	7.124e-09 ***
acod	9.7000	3.7269	2.6027	0.026368 *
bcod	-13.5500	3.7269	-3.6358	0.004569 **
b2cod	3.3750	4.9302	0.6846	0.509177

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.6717, Adjusted R-squared: 0.5732

F-statistic: 6.82 on 3 and 10 DF, p-value: 0.008793

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 4

```
> mod4 = rsm (y ~ FO (acod, bcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod4)
```

Call:

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	58.5214	2.3802	24.5873	5.774e-11 ***
acod	9.7000	3.6357	2.6680	0.021874 *
bcod	-13.5500	3.6357	-3.7269	0.003341 **

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.6563, Adjusted R-squared: 0.5938

F-statistic: 10.5 on 2 and 11 DF, p-value: 0.00281

```
# ANOVA
```

```
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
```

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
F0(acod, bcod)	2	1666.16	833.08	10.5038	0.00281
Residuals	11	872.43	79.31		
Lack of fit	6	437.20	72.87	0.8371	0.58914
Pure error	5	435.23	87.05		

```
# Teste de aderência dos resíduos do modelo 4 a uma distribuição normal
```

```
> res=residuals(mod4)
```

```
> ks.test(res, "pnorm", mean = mean(res), sd = sd(res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data: res
```

```
D = 0.17284, p-value = 0.7358
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

SST

```
> y = c(73.6,49.5,58.1,12,27.5,66.4,88,68.7,72.8,72.1,70.4,62.2,73.3,57.7)
```

```
> dccr2y = cbind(dccr2, acod, bcod, a2cod = acod*acod, b2cod = bcod*bcod, abcod = acod*bcod, a, b, a2 = a*a, b2 = b*b, ab = a*b, y)
```

```
> attach(dccr2y)
```

```
> mod1 = rsm(y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

```
> summary(mod1)
```

```
# avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(acod, bcod, a2cod, b2cod, abcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	69.1324	6.2310	11.0948	3.888e-06 ***
acod	-5.2167	6.6334	-0.7864	0.45428
bcod	-12.0500	6.6334	-1.8166	0.10681
a2cod	-25.3294	9.6531	-2.6240	0.03046 *
b2cod	6.0706	9.6531	0.6289	0.54696
abcd	-5.5000	8.1243	-0.6770	0.51751

```
---
```

```
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared: 0.5902, Adjusted R-squared: 0.3341
```

```
F-statistic: 2.305 on 5 and 8 DF, p-value: 0.1407
```

```
# avaliação da significância dos coeficientes do modelo 5
```

```
> mod5 = rsm (y ~ FO (bcod), data = dccr2y)
```

```
> summary (mod5)
```

```
Call:
```

```
rsm(formula = y ~ FO(bcod), data = dccr2y)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	60.8786	5.0492	12.0570	4.587e-08 ***
bcod	-12.0500	7.7128	-1.5623	0.1442

```
---
```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Multiple R-squared:  0.169,    Adjusted R-squared:  0.09978
```

```
F-statistic: 2.441 on 1 and 12 DF,  p-value: 0.1442
```

```
# Teste de aderência dos resíduos do modelo 5 a uma distribuição normal
```

```
> res=residuals(mod5)
```

```
> ks.test (res, "pnorm", mean = mean (res), sd = sd (res))
```

```
One-sample Kolmogorov-Smirnov test
```

```
data:  res
```

```
D = 0.22904, p-value = 0.3948
```

```
alternative hypothesis: two-sided
```

Experimento II

Nos itens a seguir, são apresentados os resultados das análises da influência dos fatores tempo de mistura (A), gradiente de mistura (B), tempo de floculação (C) e gradiente de floculação (D) para cada reagente de alumínio, sobre as variáveis resposta: fósforo total, SST e DQO. Primeiramente, é apresentada a análise de significância dos coeficientes do modelo; essas análises foram realizadas com as variáveis codificadas. Como nesse experimento há um maior número de fatores e muito significativos, são apresentados apenas os resultados das análises para o modelo completo e para o modelo final.

Sulfato de alumínio

```
> library (FrF2)
```

```
> fat = FrF2 (nruns = 16, nfactores = 4, factor.names = list (a = c (-1, 1), b = c (-1, 1), c = c (-1, 1), d = c (-1, 1)), replications = 1, blocks = 1, randomize = F)
```

#todos os comandos anteriores foram repetidos para cada variável resposta e para cada reagente de alumínio utilizado

Fósforo

```
> y = c(88.8,84.4,88,85.2,90.4,84.8,87.8,84.6,82.2,88.6,76.3,84.3,79.3,85.4,76.9,84.8)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  84.4875    0.2839 297.606 8.13e-12 ***
a1            0.7750    0.2839   2.730 0.041284 *
b1           -1.0000    0.2839  -3.522 0.016874 *
c1           -0.2375    0.2839  -0.837 0.440960
d1           -2.2625    0.2839  -7.970 0.000502 ***
a1:b1        0.4625    0.2839   1.629 0.164210
a1:c1       -0.1250    0.2839  -0.440 0.678096
a1:d1        2.7750    0.2839   9.775 0.000191 ***
b1:c1        0.2750    0.2839   0.969 0.377193
b1:d1       -0.6500    0.2839  -2.290 0.070683 .
c1:d1       -0.3875    0.2839  -1.365 0.230477
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.136 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9744,    Adjusted R-squared:  0.9233
F-statistic: 19.05 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.00228

```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + d + a:d, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  84.4875    0.3487 242.322 < 2e-16 ***
a1            0.7750    0.3487   2.223  0.0481 *
b1           -1.0000    0.3487  -2.868  0.0153 *
d1           -2.2625    0.3487  -6.489 4.49e-05 ***
a1:d1        2.7750    0.3487   7.959 6.86e-06 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.395 on 11 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9151,    Adjusted R-squared:  0.8843
F-statistic: 29.66 on 4 and 11 DF,  p-value: 7.735e-06

```

SST

```
> y = c(88.4,90.7,84.4,79.1,83.8,89.7,85.3,80.4,79.1,91.4,76.1,90,64.2,72.1,66.7,86.9)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  81.7688    1.0791  75.778 7.58e-09 ***
a1            3.2688    1.0791   3.029 0.0291 *
b1           -0.6562    1.0791  -0.608 0.5696
c1           -3.1312    1.0791  -2.902 0.0337 *
d1           -3.4563    1.0791  -3.203 0.0239 *
a1:b1        -0.2813    1.0791  -0.261 0.8048
a1:c1         0.3688    1.0791   0.342 0.7464
a1:d1         3.5188    1.0791   3.261 0.0224 *
b1:c1         1.8438    1.0791   1.709 0.1482
b1:d1         2.2688    1.0791   2.103 0.0895 .
c1:d1        -2.7062    1.0791  -2.508 0.0540 .
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 4.316 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9133,    Adjusted R-squared:  0.7399
F-statistic: 5.268 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.0403

```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```

> mod2 = lm (y ~ a + c + d + a:d, data = faty)
> summary(mod2)

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  81.769     1.425  57.380 5.56e-15 ***
a1            3.269     1.425   2.294 0.0425 *
c1           -3.131     1.425  -2.197 0.0503 .
d1           -3.456     1.425  -2.425 0.0337 *
a1:d1         3.519     1.425   2.469 0.0312 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 5.7 on 11 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6674,    Adjusted R-squared:  0.5464
F-statistic: 5.517 on 4 and 11 DF,  p-value: 0.01097

```

DQO

```

> y = c(79.1,73.7,82.5,73.7,78.1,74.1,80.3,72.6,76.1,76,79.4,77,73.9,74,75.6,76.4)
> faty = cbind (fat, y)
> attach (faty)
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:d + b:c + c:d, data = faty)
> summary(mod1)

```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  76.4063    0.2464  310.101 9.58e-16 ***
a1           -1.7188    0.2464  -6.976 0.000216 ***
b1            0.7812    0.2464   3.171 0.015691 *
c1           -0.7813    0.2464  -3.171 0.015691 *
d1           -0.3563    0.2464  -1.446 0.191456
a1:b1        -0.5437    0.2464  -2.207 0.063089 .
a1:d1         1.5188    0.2464   6.164 0.000461 ***
b1:c1        -0.1812    0.2464  -0.736 0.485875
c1:d1        -0.2937    0.2464  -1.192 0.272023
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.9856 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9429,    Adjusted R-squared:  0.8777
F-statistic: 14.46 on 8 and 7 DF,  p-value: 0.001039

```

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:d + b:c + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  76.4063    0.2898  263.663 < 2e-16 ***
a1           -1.7188    0.2898  -5.931 0.000145 ***
b1            0.7812    0.2898   2.696 0.022469 *
c1           -0.7813    0.2898  -2.696 0.022469 *
d1           -0.3563    0.2898  -1.229 0.247081
a1:d1         1.5188    0.2898   5.241 0.000378 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.159 on 10 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.8873,    Adjusted R-squared:  0.8309
F-statistic: 15.74 on 5 and 10 DF,  p-value: 0.0001844

```

Coagulante recuperado

Fósforo

```
> y = c(85,82,84.5,81.1,91.1,85.9,88.4,85.5,75.9,85.4,72.7,81.9,80.3,85.1,76.3,85)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 82.88125    0.25539 324.522 5.27e-12 ***
a1           1.10625    0.25539   4.332 0.007489 **
b1          -0.95625    0.25539  -3.744 0.013373 *
c1           1.81875    0.25539   7.121 0.000847 ***
d1          -2.55625    0.25539 -10.009 0.000170 ***
a1:b1        0.34375    0.25539   1.346 0.236121
a1:c1       -0.43125    0.25539  -1.689 0.152103
a1:d1        2.91875    0.25539  11.428 8.98e-05 ***
b1:c1        0.05625    0.25539   0.220 0.834389
b1:d1       -0.39375    0.25539  -1.542 0.183777
c1:d1       -0.46875    0.25539  -1.835 0.125891
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.022 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9848,    Adjusted R-squared:  0.9545
F-statistic: 32.47 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.000636

```

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + c + d + a:d, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 82.8813    0.3175 261.025 < 2e-16 ***
a1           1.1062    0.3175   3.484 0.005882 **
b1          -0.9563    0.3175  -3.012 0.013082 *
c1           1.8187    0.3175   5.728 0.000191 ***
d1          -2.5563    0.3175  -8.051 1.11e-05 ***
a1:d1        2.9188    0.3175   9.192 3.42e-06 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.27 on 10 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9531,    Adjusted R-squared:  0.9297
F-statistic: 40.67 on 5 and 10 DF,  p-value: 2.501e-06

```

SST

```
> y = c(76.7,74.5,72.5,46.1,89.6,84.5,81.9,70,45.9,45.7,49.4,61.2,43.9,45.7,66.7,67.5)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  63.8625    1.6209   39.400 1.99e-07 ***
a1            -1.9625    1.6209   -1.211  0.28009
b1             0.5500    1.6209    0.339  0.74816
c1             4.8625    1.6209    3.000  0.03010 *
d1            -10.6125   1.6209   -6.547  0.00124 **
a1:b1         -1.2500    1.6209   -0.771  0.47544
a1:c1          0.1625    1.6209    0.100  0.92404
a1:d1          3.7375    1.6209    2.306  0.06927 .
b1:c1          2.2500    1.6209    1.388  0.22377
b1:d1          7.4000    1.6209    4.565  0.00603 **
c1:d1         -2.1625    1.6209   -1.334  0.23969
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 6.484 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9438,    Adjusted R-squared:  0.8313
F-statistic: 8.392 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.01494

```

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + c + d + a:d + b:d, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  63.862    1.649   38.735 2.53e-11 ***
a1            -1.962    1.649   -1.190  0.26437
b1             0.550    1.649    0.334  0.74633
c1             4.862    1.649    2.949  0.01624 *
d1            -10.613   1.649   -6.437  0.00012 ***
a1:d1          3.737    1.649    2.267  0.04961 *
b1:d1          7.400    1.649    4.488  0.00151 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 6.595 on 9 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.8953,    Adjusted R-squared:  0.8255
F-statistic: 12.82 on 6 and 9 DF,  p-value: 0.0005817

```

DQO

```
> y = c(64.8,65,74.2,60.5,69.1,66.3,71.1,56.8,62.7,64.3,69.4,65.5,64.1,59.1,68.3,62.8)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  65.2500    0.6919  94.303 2.54e-09 ***
a1           -2.7125    0.6919  -3.920  0.0112 *
b1            0.8250    0.6919   1.192  0.2866
c1           -0.5500    0.6919  -0.795  0.4627
d1           -0.7250    0.6919  -1.048  0.3427
a1:b1        -1.9625    0.6919  -2.836  0.0364 *
a1:c1        -0.7375    0.6919  -1.066  0.3352
a1:d1         1.1125    0.6919   1.608  0.1688
b1:c1        -0.7750    0.6919  -1.120  0.3136
b1:d1         1.1500    0.6919   1.662  0.1574
c1:d1        -0.4000    0.6919  -0.578  0.5883
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.768 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.8739,    Adjusted R-squared:  0.6216
F-statistic: 3.464 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.09137

```

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + a:b, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  65.2500    0.7685  84.909 < 2e-16 ***
a1           -2.7125    0.7685  -3.530  0.00415 **
b1            0.8250    0.7685   1.074  0.30413
a1:b1        -1.9625    0.7685  -2.554  0.02529 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.074 on 12 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6266,    Adjusted R-squared:  0.5332
F-statistic: 6.711 on 3 and 12 DF,  p-value: 0.006555

```

Lodo de ETA

Fósforo

```
> y = c(30.1,17,23.1,13.9,31.2,25.6,23.7,16,4.2,17.7,3.3,12.5,12.4,15.3,6.4,17.2)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

```
# avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1
```

```
Coefficients:
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1.685e+01	7.796e-01	21.614	3.93e-06 ***
a1	5.000e-02	7.796e-01	0.064	0.951346
b1	-2.337e+00	7.796e-01	-2.998	0.030155 *
c1	1.625e+00	7.796e-01	2.084	0.091543 .
d1	-5.725e+00	7.796e-01	-7.344	0.000735 ***
a1:b1	3.375e-01	7.796e-01	0.433	0.683109
a1:c1	4.177e-16	7.796e-01	0.000	1.000000
a1:d1	4.500e+00	7.796e-01	5.772	0.002194 **
b1:c1	-3.125e-01	7.796e-01	-0.401	0.705082
b1:d1	1.062e+00	7.796e-01	1.363	0.231081
c1:d1	7.500e-02	7.796e-01	0.096	0.927095

```
---
```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 3.118 on 5 degrees of freedom
```

```
Multiple R-squared:  0.9536,    Adjusted R-squared:  0.8609
```

```
F-statistic: 10.28 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.009505
```

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + c + d + a:d, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

```
# avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2
```

```
Coefficients:
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	16.8500	0.6622	25.446	2.02e-10 ***
a1	0.0500	0.6622	0.076	0.94130
b1	-2.3375	0.6622	-3.530	0.00545 **
c1	1.6250	0.6622	2.454	0.03402 *
d1	-5.7250	0.6622	-8.646	5.93e-06 ***
a1:d1	4.5000	0.6622	6.796	4.77e-05 ***

```
---
```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 2.649 on 10 degrees of freedom
```

```
Multiple R-squared:  0.9331,    Adjusted R-squared:  0.8996
```

```
F-statistic: 27.88 on 5 and 10 DF,  p-value: 1.445e-05
```

SST

```
> y = c(18.4,33.1,-12.5,-88.7,28.8,31.6,6.9,-58.3,-177,-177.1,-112.2,-157.5,-116.2,-141.4,-76.7,-113.8)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  -69.538     3.673  -18.930 7.58e-06 ***
a1            -14.475     3.673   -3.940 0.010956 *
b1             -7.062     3.673   -1.923 0.112559
c1             14.650     3.673    3.988 0.010447 *
d1            -64.450     3.673  -17.545 1.10e-05 ***
a1:b1        -13.500     3.673   -3.675 0.014369 *
a1:c1         -1.113     3.673   -0.303 0.774203
a1:d1          1.012     3.673    0.276 0.793866
b1:c1          1.475     3.673    0.402 0.704620
b1:d1         26.000     3.673    7.078 0.000871 ***
c1:d1          7.312     3.673    1.991 0.103170
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 14.69 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.988,    Adjusted R-squared:  0.9639
F-statistic: 41.08 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.0003593

```

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  -69.538     2.998  -23.193 1.27e-08 ***
a1            -14.475     2.998   -4.828 0.00131 **
b1             -7.062     2.998   -2.356 0.04627 *
c1             14.650     2.998    4.886 0.00121 **
d1            -64.450     2.998  -21.497 2.31e-08 ***
a1:b1        -13.500     2.998   -4.503 0.00199 **
b1:d1         26.000     2.998    8.672 2.43e-05 ***
c1:d1          7.312     2.998    2.439 0.04063 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 11.99 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9872,    Adjusted R-squared:  0.976
F-statistic: 88.04 on 7 and 8 DF,  p-value: 6.167e-07

```

DQO

```
> y = c(37.2,36.7,49.2,20,41.9,39.4,49.8,16.8,13.4,9.7,29.4,20.9,11.3,13,18.9,23.6)
```

```
> faty = cbind (fat, y)
```

```
> attach (faty)
```

```
> mod1 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + a:c + a:d + b:c + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod1)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 1

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  26.9500    1.7720  15.209 2.23e-05 ***
a1           -4.4375    1.7720  -2.504 0.05421 .
b1            1.6250    1.7720   0.917 0.40120
c1           -0.1125    1.7720  -0.063 0.95184
d1           -9.4250    1.7720  -5.319 0.00314 **
a1:b1        -3.8125    1.7720  -2.151 0.08409 .
a1:c1         0.8000    1.7720   0.451 0.67056
a1:d1         3.7125    1.7720   2.095 0.09032 .
b1:c1        -1.1875    1.7720  -0.670 0.53247
b1:d1         4.0500    1.7720   2.286 0.07105 .
c1:d1        -0.7125    1.7720  -0.402 0.70423
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 7.088 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9098,    Adjusted R-squared:  0.7295
F-statistic: 5.046 on 10 and 5 DF,  p-value: 0.04398

```

```
> mod2 = lm (y ~ a + b + c + d + a:b + b:d + c:d, data = faty)
```

```
> summary(mod2)
```

avaliação da significância dos coeficientes do modelo 2

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  26.950    1.425  18.915 1.48e-08 ***
a1           -4.437    1.425  -3.114 0.0124 *
b1            1.625    1.425   1.141 0.2835
d1           -9.425    1.425  -6.615 9.76e-05 ***
a1:b1        -3.813    1.425  -2.676 0.0254 *
a1:d1         3.712    1.425   2.606 0.0285 *
b1:d1         4.050    1.425   2.842 0.0193 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 5.699 on 9 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.8951,    Adjusted R-squared:  0.8251
F-statistic: 12.8 on 6 and 9 DF,  p-value: 0.0005863

```