

Osvaldo Luís Vieira Faria

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES DA PARBOILIZAÇÃO DE
ARROZ POR ABSORÇÃO BIOLÓGICA ESTIMULADA EM REATOR
EM BATELADA SEQUENCIAL (RBS) ASSOCIADA À PRECIPITAÇÃO
QUÍMICA**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Pelotas como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia Agroindustrial, para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores: Prof. Dr. Paulo Roberto Koetz, Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias, Prof.
Dr. Manoel Artigas Schirmer

Pelotas, 2006

Osvaldo Luís Vieira Faria

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES DA PARBOILIZAÇÃO DE
ARROZ POR ABSORÇÃO BIOLÓGICA ESTIMULADA EM REATOR
EM BATELADA SEQUENCIAL (RBS) ASSOCIADA À PRECIPITAÇÃO
QUÍMICA**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Pelotas como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia Agroindustrial, para
obtenção do título de Doutor em Ciências .

Comitê de orientação:

Prof. Dr. Paulo Roberto Koetz

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias

Prof. Dr. Manoel Artigas Schirmer

Pelotas, 2006

Dedico este trabalho a meus filhos Matheus e André, a minha mãe Edite, a meu pai
Francisco Carlos e à Daniela.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Paulo Roberto Koetz pela orientação, amizade e profissionalismo.

Ao professor Moacir Cardoso Elias cuja orientação e ajuda tornou possível a elaboração deste trabalho.

Ao professor Manoel Artigas Schirmer pela orientação na elaboração do trabalho.

Ao professor Orlando Pereira Ramirez pelo companheirismo.

À Zaldi Lane pela amizade.

À Universidade Federal de Pelotas e a Universidade Católica de Pelotas pela oportunidade concedida.

Ao DCTA, em especial ao Laboratório de Controle de Poluição.

Aos colegas Endrigo Pino Pereira Lima e Magda Santos dos Santos pela amizade.

Aos colegas Wolney Aliodes Nunes e Álvaro Cilondelor Assunção pela paciência.

A Natali Farias Cardoso, a Daniela Larroque dos Santos, a Fabiane Grecco da Silva, ao Tiago Zschornack, a Luciana Sanches Machado e a Romi Elisabete dos Santos pela imprescindível ajuda na execução do trabalho.

Ao Antônio Buzó, a Caroline Duarte e ao Márcio Pegoraro Fonseca pela ajuda.

À Sanitec tecnologia em controle de poluição pela estrutura de trabalho.

A indústria de arroz parboilizado Nelson Wendt Ltda. pelo fornecimento do efluente, em especial ao técnico químico Sandro Klasen das Neves, pela atenção dispensada.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

A parboilização do arroz utiliza 1,12 L de água e gera 0,83 L de efluente por quilograma de arroz em casca. Este efluente contém altas cargas de nitrogênio e fósforo. A remoção de nutrientes é importante para evitar problemas como a eutrofização. A remoção de fósforo envolve a formação de compostos insolúveis pela precipitação química e a sua incorporação na biomassa como material celular. O objetivo foi verificar a eficiência da remoção de fósforo do efluente da estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma indústria de parboilização de arroz utilizando um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em série com um lodo ativado através da associação do processo biológico estimulado com a precipitação química. As eficiências de remoção (E) da ETE foram de 99,6 % expressa em DBO, 96,5 % em DQO total e 96,9 % em DQO solúvel, 91,4 % para o nitrogênio total Kjeldahl, e 75,7 % para o nitrogênio amoniacal, de 15,0 % para o fósforo total e 1,9 % para o fósforo solúvel. Precipitou-se o efluente final da ETE com CaO, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ e mediu-se a E e a concentração de fósforo solúvel (C_{PS}). As menores C_{PS} e maiores E após a precipitação, foram de 0,19 mg/L e 99,7 % para uma concentração de 1 250 mg/L de CaO, de 6,4 mg/L e 91,5 % para 1 250 mg/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de 1,8 mg/L e 97,2 % para 1 000 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,40 mg/L e 98,2 % para 1 550 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Em um reator biológico em batelada seqüencial testou-se o efeito do número de fases e da adição de ácido acético, do tempo de reação (t_R), do tempo de retenção de sólidos (TDS) e das características do efluente. A eficiência de remoção do processo biológico (E_B) foi calculada através da relação entre as massas de fósforo suspenso no descarte e fósforo total na alimentação. O t_R foi definido como o tempo de um ciclo da carga a descarga. A eficiência máxima de remoção ($E_{\text{máx}}$) foi definida como a relação entre a soma da variação da massa de fósforo na biomassa e o fósforo suspenso descartado e o fósforo total na alimentação. O processo que operou com uma fase anaeróbia seguida de uma fase aeróbia com uma relação 10/1 ácidos graxos voláteis/fósforo apresentou a maior $E_{\text{máx}}$ de 20,9 %. O processo que operou com t_R de 1 d, apresentou a maior $E_{\text{máx}}$, de 25,4 %. O processo com o menor TDS, 5 d, apresentou a maior E_B . O processo operando com o efluente do reator UASB precipitado para uma relação DQO/P de 25,6 com um ciclo constituído de uma fase anaeróbia de 2 h e uma fase aeróbia de 5 h e TDS de 5 d, teve a maior E_B de 35,6 % e $E_{\text{máx}}$ de 56,5 %. A remoção biológica de fósforo tem a sua eficiência otimizada através da pré-precipitação química e deverá ser complementada com a pós-precipitação utilizando-se o CaO.

Palavras-Chave: Parboilizado. Precipitação. Nutrientes. Efluente. UASB. Anaeróbio. Aeróbio.

ABSTRACT

Rice parboilization uses 1,12 L of water and generates 0,83 L of effluent per kg of paddy rice. This effluent contains high nitrogen and phosphorus loads and the removal of this nutrients is important to avoid eutrophication. Phosphorus removal involves insoluble compounds formation by chemical precipitation and by biomass incorporation. In order to verify the phosphorus removal efficiency of the biological association with chemical process of a rice parbolization wastewater treatment plant constituted of an up flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) operating in series with an activated sludge system. The removal efficiency (E) of the industrial wastewater plant were 99,6 %, for biological oxygen demand (BOD), 96,5 % for total chemical oxygen demand (COD) 96,9 % for soluble COD, 91,4 % for total Kjeldahl nitrogen (TKN), 75,7 % for ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$), 15,0 % and 1,9 % for total and soluble phosphorus respectively. The final effluent was precipitated with CaO , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ which the removal efficiency (E) and soluble phosphorus concentration (C_{PS}) were measured. The smallest C_{PS} and highest E after precipitation were, 0,19 mg/L and 99,7 % for 1 250 mg/L of CaO , 6,4 mg/L and 91,5 % for 1 250 mg/L of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,8 mg/L and 97,2 % for 1 000 mg/L of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1,40 mg/L and 98,2 % for 1 550 mg/L of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. The phase number, acetic acid addition, reaction time (t_R), solids detention time (SDT) and effluent characteristics effect were tested in a pilot sequencing batch reactor (SBR). The biological process removal efficiency (E_B) was calculated by the relationship between the discharged suspended phosphorus mass and total feed phosphorus mass. The t_R was defined as the cycle time from charge to discharge. The maximum removal efficiency ($E_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$) was defined as the relationship between the biomass phosphorus mass variation plus discharged suspended phosphorus over total phosphorus feed. The process that operated with an anaerobic phase followed the aerobic phase having 10/1 ratio of volatily fatty acids/phosphorus (VFA/P) showed the greatest $E_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$ of 20,9 %. The process that operated with t_R 1 d, showed the greatest $E_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$, of 25,4 %. The process with the smallest SDT, 5 d, showed the greatest E_B . The process operating with UASB reactor effluent precipitated for COD/P 25,6, with a cycle of an anaerobic phase of 2 h and one aerobic phase of 5 h and SDT 5 d, achieved the greatest E_B of 35,6 % and $E_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$ 56,5 %. The biological phosphorus removal have their efficiency optimize by the chemical pre-precipitation and must be accomplished by post precipitation using CaO .

Key-words: Parboiled. Precipitation. Nutrient. Effluent. UASB. Anaerobic. Aerobic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	O Ciclo do fósforo	23
FIGURA 2	Alguns ânions do fósforo (a) ortofosfato, (b) pirofosfato ou dipolifosfato, (c) tripolifosfato, (d) trimetafosfato.....	24
FIGURA 3	Estrutura do ácido fítico.	25
FIGURA 4	Diagrama do equilíbrio de solubilidade para os fosfatos de Fe, Al e Ca.	33
FIGURA 5	Mecanismo proposto para liberação e absorção de fósforo	36
FIGURA 6	Polímeros intracelulares associados com SBERF: Polihidroxialcanoatos e glicogênio. HB, hidróxibutirato; HV, hidróxivalerato; HMB, hidróximetilbutirato; HMV, hidróximetilvalerato.....	37
FIGURA 7	Diagrama esquemático do reator em batelada seqüencial (RBS) operando no processo de lodo ativado.	39
FIGURA 8	Provável modelo bioquímico para remoção biológica de fósforo.	42
FIGURA 9	Esquema da estação de tratamento de efluentes.....	50
FIGURA 10	Esquema do aparato experimental.	51
FIGURA 11	Fases de operação do reator seqüencial em batelada (Experimentos 2a e 2b) operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias.	56
FIGURA 12	Fases de operação do reator seqüencial em batelada (Experimentos 2c e 2d) operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia.	57
FIGURA 13	Fases de operação do reator seqüencial em batelada (RBS) operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias (4a, 4b, 4c e 4d).	58
FIGURA 14	Fases de operação do RBS no experimento 5.	59
FIGURA 15	Balanco de massa do RBS. $m_{P.t.a}$ = Fósforo total na alimentação; $m_{P.t.f}$ = Fósforo total na descarga; $m_{P.s.d}$ = Fósforo solúvel no descarte; $m_{P.p.d}$ = Fósforo suspenso no descarte; $m_{P.s.o}$ = Fósforo solúvel inicial na biomassa; $m_{P.s.f}$ = Fósforo solúvel final na biomassa; $m_{P.b.o}$ = Fósforo inicial na biomassa; $m_{P.b.f}$ = Fósforo final na biomassa; V_r = Volume do reator.	60
FIGURA 16	Concentração de DBO, DQO total e solúvel nos pontos 1 (Efluente bruto), 2 (Efluente do equalizador), 3 (Efluente do reator UASB) e 4 (Efluente final).	63
FIGURA 17	Concentração de N amoniacal e NTK nos pontos 1 (Efluente bruto), 3 (Efluente do reator UASB) e 4 (Efluente final).....	64
FIGURA 18	Concentração de P total e P solúvel nos pontos 1 (Efluente bruto), 2 (Efluente do equalizador), 3 (Efluente do reator UASB) e 4 (Efluente final).....	65
FIGURA 19	Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de CaO.....	66
FIGURA 20	Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de CaO.	67
FIGURA 21	Relação massa de fósforo solúvel removido/ massa de precipitante adicionado em função da concentração de CaO.....	67
FIGURA 22	Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	68
FIGURA 23	Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	69
FIGURA 24	Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado em função da concentração de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	69
FIGURA 25	Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	70

FIGURA 26	Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	71
FIGURA 27	Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado em função da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	72
FIGURA 28	Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	73
FIGURA 29	Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	73
FIGURA 30	Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	74
FIGURA 31	Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado para o CaO , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. O R máximo foi obtido com as concentrações entre parênteses.	75
FIGURA 32	Balanço de massa do RBS tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias sem HAc(2a) e com HAc (2b) e uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia sem HAc (2c) e com a adição de HAc (2d).....	76
FIGURA 33	Balanço de massa do RBS tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com a adição de HAc com tempo de reação de 1 d (3a), 2 d (3b) e 3 d (3c)	78
FIGURA 34	Balanço de massa do RBS tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz, com $t_R = 1$ d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com a adição de HAc com tempo de detenção de sólidos (TDS) de 25 d (4a), 15 d (4b), 10 d (4c) e 5 d (4d)	79
FIGURA 35	Balanço de massa do RBS operando com TDS = 5 d, $t_R = 7$ h com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).....	81
FIGURA 36	Eficiência de remoção (E_B) e eficiência máxima de remoção ($E_{\text{máx}}$) em função da relação DQO/P no RBS tratando o efluente de uma indústria de parboilização de arroz, com TDS = 5 d, $t_R = 7$ h e operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia.....	82
FIGURA 37	Concentração de P solúvel na alimentação e na descarga no RBS operando com TDS = 5 d, $t_R = 7$ h com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Conteúdo de minerais (mg/100 g) de diversos grãos de cereais.	17
TABELA 2: Caracterização físico-química do efluente da parboilização de arroz. .	21
TABELA 3: Espécies iônicas de fosfato presentes em solução em diferentes valores de pH	24
TABELA 4: Atendimento ao padrão de fósforo por indústrias monitoradas pela FEPAM no RS	26
TABELA 5: Relações DBO/P, DQO total/P e AGV/P nas etapas da ETE de uma indústria de parboilização de arroz.....	65
TABELA 6: Valores de Eficiência de remoção (E_B), taxa de utilização (τ_u) e quantidade máxima de remoção ($m_{P,p.máx}$) do experimento tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias sem HAc (2a) e com HAc (2b) e uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia sem HAc (2c) e com a adição de HAc (2d)	77
TABELA 7: Valores de Eficiência de remoção (E_B), taxa de utilização (τ_u) e quantidade máxima de remoção ($m_{P,p.máx}$) do experimento tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com HAc para $t_R = 1$ d (tratamento 3a), para $t_R = 2$ d (tratamento 3b) e para $t_R = 3$ d (tratamento 3c)	79
TABELA 8:..... Valores de Eficiência de remoção (E_B), taxa de utilização (τ_u) e quantidade máxima de remoção ($m_{P,p.máx}$) do experimento tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização, com $t_R = 1$ d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com HAc para TDS = 25 d (tratamento 4a), TDS = 15 d (tratamento 4b), TDS = 10 d (tratamento 4c) e TDS = 5 d (tratamento 4d)	80
TABELA 9: Valores de taxa de utilização (τ_u) do experimento operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).....	82
TABELA 10: Concentrações de DQO total, CaO adicionado e fósforo solúvel (P_S) removido do experimento operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).	84

LISTA DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURAS E SÍMBOLOS

ABIAP - Associação Brasileira da Indústria de Arroz Parboilizado

AGV – Ácidos graxos voláteis

ATP – Adenosina trifosfato

C_{DBO} – Concentração de DBO

C_{DQO} – Concentração de DQO

C_f - Concentração final

C_i - Concentração inicial

CLP – Controlador lógico programável

$C_{ppt.ad.}$ - Concentração de precipitante adicionado

$C_{PS.f}$ - Concentração de P solúvel final

$C_{PS.0}$ - Concentração de P solúvel inicial

C_{PT} – Concentração de fósforo total

C_{PS} – Concentração de fósforo solúvel

E - Eficiência de remoção

E_B – Eficiência de remoção do processo biológico

$E_{máx}$ - Eficiência máxima de remoção

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCTA – Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DQO_{Ac} -DQO do acetato

FAEM – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel

FAO - Food and Agriculture Organization

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler

HAc - Ácido acético

K_{ps} – Produto de solubilidade

LCP - Laboratório de Controle de Poluição

m_P - Massa de Fósforo

$m_{P.t.a}$ - Massa de Fósforo total na alimentação

$m_{P.s.d}$ - Massa de Fósforo solúvel no descarte

$m_{P.p.d}$ - Massa de Fósforo suspenso no descarte

$m_{P.t.f}$ - Massa de Fósforo total na descarga

N-NH₄ - Nitrogênio amoniacal

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl

OAG - Organismos acumuladores de glicogênio

OAP - Organismos acumuladores de polifosfato

OD - Oxigênio dissolvido

ODNAF - Organismos desnitrificantes acumuladores de fosfato

ODNAP - Organismos desnitrificantes acumuladores de polifosfato

PHA – Polihidroxialcanoatos

PHB – Polihidroxibutirato

PHV – Polihidroxivalerato

poli-P - Organismos acumuladores de polifosfato

P_S - Fósforo solúvel

P_T - Fósforo total

R - Relação entre a massa de fósforo removido e a massa de precipitante adicionado

$m_{P,p.máx}$ - Quantidade máxima de remoção

RBS - Reator em Batelada Seqüencial

SBERF – Sistema biológico estimulado para remoção de fósforo

SD₃₀ - Sólidos decantáveis em 30 min

SST - Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

t_C - Tempo de um ciclo completo

TDH – Tempo de detenção hidráulico

TDS - Tempo de detenção de sólidos

t_R – Tempo de reação

τ_u - Taxa de utilização

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

V – Volume

V_r - Volume do reator

V_d - Volume de mistura descartado

Y_{PO_4} - Fosfato liberado pelo acetato absorvido

$\Delta m_{P,s}$ - Variação da massa de fósforo solúvel na biomassa

$\Delta m_{P,b}$ - Variação da massa de fósforo na biomassa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	DESENVOLVIMENTO	16
2.1	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1.1	Origens e industrialização do arroz	16
2.1.2	Parboilização do arroz	17
2.1.2.1	Encharcamento	19
2.1.2.2	Gelatinização do Amido	19
2.1.2.3	Secagem	20
2.1.3	Enzimas do arroz	20
2.1.4	Efluente da parboilização	20
2.1.5	Fósforo e meio ambiente	22
2.1.6	Origem e padrão de fósforo	25
2.1.7	O tratamento anaeróbio	26
2.1.8	Estado da arte do tratamento de efluentes da parboilização de arroz ...	27
2.1.9	Remoção de fósforo	28
2.1.9.1	Precipitação química	28
2.1.9.2	Incorporação do fósforo na biomassa	28
2.1.9.3	Processos não específicos	28
2.1.10	Solubilidade	29
2.1.11	Floculação	29
2.1.12	Sedimentação	30
2.1.13	Remoção físico-química de fósforo	31
2.1.14	Remoção biológica de fósforo	34
2.1.14.1	O mecanismo	34
2.1.14.2	Reator em Batelada Sequencial (RBS)	38
2.1.14.3	Organismos acumuladores de fósforo	40
2.1.14.4	Efeito do nitrogênio	43
2.1.14.5	Papel dos ácidos graxos voláteis de cadeia curta	44
2.1.14.6	Relação carbono/fósforo	45
2.1.14.7	Tempo de detenção de sólidos	46
2.1.14.8	Efeito da temperatura	48
2.1.14.9	Efeito do pH	48
2.2	MATERIAIS	50
2.2.1	Caracterização dos efluentes e condições de operação da estação de tratamento de efluentes (ETE)	50
2.2.2	Experimento 1. Precipitação química	50
2.2.3	Absorção Biológica	50
2.2.3.1	Experimento 2. Efeito do número de fases e da adição de ácido acético	51
2.2.3.2	Experimento 3. Efeito do tempo de reação	51
2.2.3.3	Experimento 4. Efeito do tempo de detenção de sólidos	51
2.2.3.4	Experimento 5. Efeito das características do efluente	51
2.3	MÉTODOS	53
2.3.1	Caracterização dos efluentes e condições de operação da estação de tratamento de efluentes (ETE)	53
2.3.1.1	Expressão dos resultados	53
2.3.2	Experimento 1. Precipitação Química	53

2.3.2.1	Tratamento 1a. Óxido de cálcio.....	54
2.3.2.2	Tratamento 1b. Cloreto de cálcio.....	54
2.3.2.3	Tratamento 1c. Cloreto férrico	54
2.3.2.4	Tratamento 1d. Sulfato de alumínio.....	54
2.3.2.5	Expressão dos resultados	55
2.3.3	Absorção biológica	55
2.3.3.1	Experimento 2. Efeito do número de fases e da adição de ácido acético.....	56
2.3.3.2	Experimento 3. Efeito do tempo de reação.....	57
2.3.3.3	Experimento 4. Efeito do tempo de detenção de sólidos.....	57
2.3.3.4	Experimento 5. Efeito das características do efluente	58
2.3.3.4.1	<i>Cálculo da dosagem de CaO</i>	59
2.3.3.5	Expressão dos resultados	60
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
2.4.1	Caracterização dos efluentes e condições de operação da estação de tratamento de efluentes (ETE).....	63
2.4.2	Experimento 1. Precipitação Química.....	66
2.4.2.1	Tratamento 1a. Óxido de cálcio.....	66
2.4.2.2	Tratamento 1b. Cloreto de cálcio.....	68
2.4.2.3	Tratamento 1c. Cloreto férrico	70
2.4.2.4	Tratamento 1d. Sulfato de alumínio.....	72
2.4.3	Absorção biológica	76
2.4.3.1	Experimento 2. Efeito do número de fases e da adição de ácido acético.....	76
2.4.3.2	Experimento 3. Efeito do tempo de reação.....	77
2.4.3.3	Experimento 4. Efeito do tempo de detenção de sólidos.....	79
2.4.3.4	Experimento 5. Efeito das características do efluente	80
2.4.3.4.1	<i>Dosagem de CaO</i>	84
3	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS.....	86
ANEXO A -	Aparato experimental	92
ANEXO B -	JARTEST utilizado para precipitação química	93

1 INTRODUÇÃO

O arroz é o alimento básico mais importante para metade da população mundial e proporciona mais de vinte por cento da ingestão mundial de calorias (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 1999). A produção brasileira de arroz em casca estimada para 2005 foi de 13 233 624 t (BRASIL, 2005). No Brasil, 25 % do total de arroz produzido é parboilizado, assim como no resto do mundo.

O Rio Grande do Sul é o primeiro produtor nacional de arroz. Os quatorze mil produtores de arroz no Rio Grande do Sul geram a metade de toda a produção nacional (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ARROZ PARBOILIZADO, 2002).

O processo de parboilização é o processo hidrotérmico no qual o arroz em casca é imerso em água potável, a uma temperatura acima de 58°C, seguido de gelatinização parcial ou total do amido e secagem (BRASIL, 1988). O processo de parboilização utiliza 1,12 L de água e gera 0,83 L de efluente por quilograma de arroz em casca. Este efluente contém altas cargas de substâncias orgânicas e nutrientes como nitrogênio (N) e fósforo (P).

A remoção de nutrientes das águas residuárias é de extrema relevância, uma vez que a sua descarga em ambientes aquáticos resulta em problemas como a eutrofização.

A eutrofização é o crescimento excessivo das plantas aquáticas a níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo d'água.

A remoção de matéria orgânica e nitrogênio dentro dos limites estabelecidos são realizadas por algumas tecnologias já consolidadas, como reatores anaeróbios e lodos ativados, ao contrário do fósforo, cuja concentração de até 100 mg/L impossibilita a remoção por processos biológicos simples. O padrão exigido pelos órgãos ambientais para a emissão de fósforo é de 1 mg/L. O problema é, portanto, as elevadas concentrações de fósforo no efluente da parboilização de arroz.

A remoção de fósforo envolve a formação de compostos insolúveis de fósforo pela precipitação química e a sua incorporação na biomassa como material celular. A retirada de fósforo do sistema se dá através da sedimentação do precipitado químico e da purga da biomassa.

Os sistemas de tratamento de efluentes em operação não atendem os padrões de lançamento de fósforo. Por esse motivo, e pelo fato de não se dispor de uma tecnologia consolidada para a remoção de fósforo, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler - RS (FEPAM) vem monitorando as estações, porém não tem exigido o cumprimento do padrão de lançamento desse parâmetro. O fósforo é o único parâmetro que não é atendido com as tecnologias disponíveis. Justifica-se, portanto, o desenvolvimento de um processo que possibilite o atendimento integral da legislação vigente.

A hipótese é que o processo biológico estimulado associado à precipitação química reduz a concentração de fósforo do efluente da parboilização do arroz para valores que atendam à legislação.

O objetivo foi verificar a eficiência da remoção de fósforo do efluente da parboilização de arroz em uma associação do processo biológico estimulado com a precipitação química.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 *Revisão da literatura*

2.1.1 Origens e industrialização do arroz

O arroz teve origem na Índia na qual ocorrem numerosas variedades endêmicas (BRASIL, 2004).

Segundo Food and Agriculture Organization (2004 apud GAMEIRO et al., 2005), a produção mundial de arroz em 2004 foi de $608,5 \times 10^6$ t.

O Brasil foi o primeiro país a cultivar o cereal no continente americano. A prática da orizicultura no Brasil, de forma organizada e racional, aconteceu na metade do século XVIII e daquela época até a metade do século XIX, o país foi um grande exportador de arroz (BRASIL, 2004).

A China ocupa a primeira posição no “ranking” dos maiores produtores mundiais de arroz, respondendo por 30,6 % do volume total produzido. O Brasil ocupou a nona posição no “ranking” mundial, com $13,4 \times 10^6$ t em 2004 (GAMEIRO et al., 2005).

Os líderes em produção nacional estão localizados no Sul, onde predomina o cultivo de terras baixas (várzeas), com rendimento médio superando 5 t/ha. Nos últimos anos, a média de produção brasileira foi de 2,8 t/ha.

O arroz parboilizado representa 25 % do total de arroz produzido no Brasil, assim como no resto do mundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ARROZ PARBOILIZADO, 2002).

O beneficiamento de arroz concentra-se na metade sul do Estado, compreendendo 99,80 % (KAYSER; RUCATTI; OLIVEIRA, 2005). Nos anos 2000 a 2004, nas indústrias do Rio Grande do Sul, foram beneficiados 75 750 526 sacos de arroz, correspondendo a 3 787 526 t de arroz em casca e 2 575 518 t de arroz beneficiado. A maior concentração de empresas de beneficiamento está no município de Pelotas (22 indústrias).

O arroz tem sua composição bastante variável, em função das características genéticas, da influência de fatores ambientais, assim como das

condições de armazenamento e do método de beneficiamento empregado (SCHULZ, 2000 apud LIMA, 2003).

A casca do arroz constitui 20 % do peso bruto e é rica em celulose (25 %), lignina (30 %), pentosanas (15 %) e cinzas (21 %). O arroz descascado é formado pelo pericarpo (2 %), película da semente e aleurona (5 %), germe (2 % a 3 %) e endosperma (89 % a 94 %).

O conteúdo protéico do arroz é inferior ao de outros cereais. Os grãos dos cereais são sistemas biológicos complexos. O número de enzimas que estão presentes desde a semente até a maturação do grão, é muito grande (HOSENEY, 1991). Os cereais são fontes de substâncias minerais (tabela 1).

TABELA 1: Conteúdo de minerais (mg/100 g) de diversos grãos de cereais.

Mineral	Trigo	Centeio	Cevada	Aveia	Arroz	Milho	Sorgo
Fósforo	410	380	470	340	285	310	405
Potássio	580	520	630	460	340	330	400
Cálcio	60	70	90	95	68	30	20
Magnésio	180	130	140	140	90	140	150
Ferro	6	9	6	7	...	2	6
Cobre	0,8	0,9	0,9	4	0,3	0,2	0,5
Manganês	5,5	7,5	1,8	5	6	0,6	1,5

Fonte: HOSENEY, 1991.

2.1.2 Parboilização do arroz

A parboilização é um processo aplicado ao arroz em casca no qual ocorre uma ação da água sobre o material do grão nela solúvel, como vitaminas hidrossolúveis e sais minerais. A água promove a migração para o interior do grão por lixiviação ou arraste, deixando o meio do grão mais rico sob o ponto de vista nutricional. Os nutrientes são fixados através da gelatinização do amido, pelo calor. O arroz é submetido ao encharcamento, à autoclavagem e à secagem, após o que é beneficiado pelos equipamentos convencionais, a partir do descascamento, inclusive. Há processos que utilizam secagem em estufas ao invés de autoclavagem, mas com eficiência técnica menor (GUTKOSKI, 1991; NUNES, 2000; AMATO, 2002).

Na parboilização do arroz, ou tratamento hidrotérmico, a água e o calor são os dois elementos principais. Depois da operação de encharcamento ou maceração, seguida pelo aquecimento, que se vale da ação do vapor, o arroz deve ser deixado secar antes de ser beneficiado e armazenado. A finalidade do tratamento é a de provocar no cereal modificações físicas, químicas e sensoriais (organolépticas) com as vantagens econômicas, nutricionais e práticas a seguir arroladas (AMATO & ELIAS, 2005).

1. As substâncias solúveis em água (vitaminas e sais minerais) ficam distribuídas e repartidas por todo o grão, sendo alterada desta maneira a sua distribuição e concentração entre as diversas partes;

2. A secagem reduz o conteúdo de umidade até um nível ótimo, qualquer que seja o grau de umidade que contenha o arroz em casca antes do tratamento;

3. Os grânulos de amido encrustados na matriz protéica, que constitui a massa endospermica, incham e se expandem até que encham os espaços intersticiais, originalmente preenchidos por ar ocluso;

4. A ordenada estrutura poliédrica, característica do amido do arroz, fica alterada por uma massa homogeneia e compacta de amido gelatinizado;

5. as substâncias protéicas ficam separadas e submersas na massa compacta de amido gelatinizado, o que faz com que seja mais difícil distingui-las ao microscópio. Disso resulta maior dificuldade de extração;

6. Os glóbulos de gordura contidos nos elementos endospermicos, formados por depósitos granulares de aleurona, ficam dissolvidos;

7. As enzimas presentes no núcleo ficam, em parte ou inteiramente, inativadas;

8. As substâncias lipossolúveis do gérmen e da camada exterior do endosperma ficam, de certo modo, dissolvidas e distribuídas.

O arroz beneficiado parboilizado apresenta aumentos em valor nutritivo, renda, rendimento e conservabilidade de grãos e dos subprodutos, apresentando cada vez mais importância quantitativa e qualitativa, como processo industrial (GUTKOSKI, 1991).

O comportamento hidrotérmico pode variar conforme o cultivar em estudo e as condições ambientais e de manejo desde a fase de produção até a de

armazenamento e industrialização dos grãos (ELIAS et al., 2004 e AMATO et al., 2002 apud OLIVEIRA et al., 2005).

Segundo a portaria N° 269 a **Renda do Beneficiado** é o percentual de arroz beneficiado resultante do benefício do arroz em casca e o **Rendimento do Grão** é o percentual de grãos inteiros e de grãos quebrados resultante do benefício do arroz (BRASIL, 1988).

A parboilização também se caracteriza por promover melhorias nos parâmetros industriais de qualidade física do grão, produzindo maior percentual de grãos inteiros do que no processo convencional de produção de arroz branco, uma característica favorável, que viabiliza sua produção industrial. A aceitação do arroz parboilizado tem tido melhoria significativa e contínua, a ponto de sua produção, em menos de duas décadas, passar de 5 % para 20 % do total de arroz industrializado no país. Por outro lado, esses dados mostram que existe um grande espaço no mercado a ser explorado e conquistado (NUNES, 2000).

O processo que contempla a imensa maioria dos casos de parboilização no mundo pode ser descrito como um tratamento hidrotérmico a que é submetido o arroz em casca, pela ação tão somente da água e do calor, compondo-se de três etapas principais:

2.1.2.1 Encharcamento

O arroz em casca é colocado em tanques com água quente por algumas horas. As vitaminas e sais minerais, que se encontram concentradas na película e no germe, são solubilizadas na água e conduzidos para o centro de grão.

2.1.2.2 Gelatinização do Amido

O arroz úmido é submetido a uma temperatura mais elevada, em vapor sob pressão (autoclave), ocorrendo desta forma, uma alteração na estrutura do amido, de cristalino para amorfo, que é a gelatinização. Nesta operação, o grão fica mais compacto e as vitaminas e sais minerais são fixados em seu interior.

2.1.2.3 Secagem

O arroz é seco para posterior descascamento, polimento e seleção (AMATO, 2002).

2.1.3 Enzimas do arroz

A parte externa dos cereais apresenta baixa atividade enzimática. A aleurona e o germe são fontes importantes de várias enzimas (FENNEMA, 1982).

Bhattacharya & Zakiuddin (1985 apud NUNES, 2000), estudando as alterações do arroz durante o encharcamento em água, avaliam que os defeitos provêm de duas fontes: ação de enzimas e ação de microrganismos. Citam que outros autores listam uma grande relação de enzimas no farelo de arroz e no endosperma.

As enzimas podem se tornar ativas em presença de umidade. Em adição, como o encharcamento está relacionado com a fase inicial de germinação, momento em que ocorrem as alterações enzimáticas no grão, os teores de açúcares e de aminoácidos se alteram, ocorrendo a conversão de sacarose em açúcares redutores e a liberação de aminoácidos a partir de proteínas.

A atividade enzimática é maior durante a maceração. A autoclavagem, entretanto, inativa total ou parcialmente as enzimas do arroz. A decomposição da lignina existente na casca favorece a formação de álcoois que, ao se combinar com sulfatos de baixo peso molecular, produzem tioálcoois e tioésteres, proporcionando, ao arroz parboilizado, odor e sabor característicos (GARIBOLDI, 1974; BHATTACHARYA et al., 1985 apud NUNES, 2000).

Segundo Bhattacharya & Zakiuddin (1985 apud OLIVEIRA et. al., 2005), o arroz apresenta uma alta contaminação de microrganismos e o encharcamento favorece a ação microbiológica.

2.1.4 Efluente da parboilização

Na água que resta da operação de encharcamento ocorre a lixiviação de substâncias orgânicas, nitrogênio na forma amoniacal e nitrogênio orgânico, sendo

este último a principal forma de nitrogênio na água, além de fosfatos e outros nutrientes (FARIA; NUNES; KOETZ, 2005).

O descarte da água de maceração pode gerar até quatro metros cúbicos de efluente por tonelada de grão. A temperatura de emissão destes efluentes varia em torno de 55°C e o efluente chega ao reator com 45°C, o que obriga a um resfriamento para o tratamento biológico anaeróbio não termofílico (KOETZ et al., 2005).

A caracterização físico-química de um efluente originado do processo de parboilização de arroz é apresentada na tabela 2.

TABELA 2: Caracterização físico-química do efluente da parboilização de arroz.

Parâmetros	Unidade	Mínimo	Média	Máximo
Alcalinidade 4,30	mg/L	105,0	616,0	1.351,0
Alcalinidade 5,75	mg/L	408,0	573,0	690,0
Ácidos Voláteis Totais	mg/L	120,0	672,0	1.357,0
Cloretos	mg/L	16,0	162,7	307,0
Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO)	mg/L	1.600,0	3.200,0	4.580,0
Demanda Química de oxigênio (DQO) total	mg/L	1.898,0	4.536,0	7.809,0
DQO Solúvel	mg/L	1.668,0	4.029,0	7.266,0
Fósforo	mg/L	340,0	100,0	143,4
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	9,6	35,0	74,4
Nitrogênio Total Kjeldahl	mg/L	48,0	91,0	141,0
pH		3,4	5,8	7,6
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	118,0	294,0	492,0
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	94,0	249,0	428,0
Sulfetos	mg/L	5,8	95,0	354,8
Sulfatos	mg/L	51,0	141,0	202,0

Fonte: Laboratório de Controle de Poluição apud Lima (2003).

O processo de parboilização gera efluentes que podem conter altas cargas de substâncias orgânicas e nutrientes como nitrogênio e fósforo. A concentração de fósforo neste efluente é de 100,0 mg/L (KOETZ & FARIA, 2005).

O controle ambiental é assunto de suma importância e o processo de parboilização gera efluente a ser tratado antes de sua liberação ao meio ambiente e

reaproveitamento da água para outra finalidade, principalmente na fase de encharcamento.

As tecnologias performantes que substituíram com enormes vantagens os sistemas tradicionais e ineficientes de lagoas de estabilização priorizam altas eficiências com menor consumo energético, menor área ocupada além de possibilitar o reaproveitamento de energia na forma de biogás e do reuso da água (FARIA; NUNES; KOETZ, 2005).

2.1.5 Fósforo e meio ambiente

O fósforo é um elemento químico essencial à vida aquática e ao crescimento de microrganismos e, na forma de fosfatos dissolvidos, é um importante nutriente para os produtores primários. O lançamento de despejos ricos em fosfatos num curso d'água pode, em ambientes com boa disponibilidade de nutrientes nitrogenados, estimular o crescimento de micro e macrorganismos fotossintetizadores (BAUMGARTEN & POZZA, 2001).

De acordo com Okunuki et al. (2004), o fósforo contido em efluentes domésticos, industriais e agrícolas frequentemente causa a eutrofização em áreas aquáticas fechadas como lagos e águas interiores.

A aplicação de efluentes no solo é um método limitado devido às altas concentrações de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, os quais são considerados os principais elementos causadores da poluição da água.

A remoção de nutrientes têm sido estudada por várias técnicas. Apesar desses esforços, muita atenção tem sido tomada com relação ao fósforo, o mais importante elemento responsável pela eutrofização da água (VOLLENWEIDER, 1985 apud ANCHENG; JUN ZHU; NDEGWA, 2002).

O excesso de fósforo causa um dano ambiental, o que demanda medidas para prevenir ou diminuir a introdução desse nutriente no meio ambiente. Esta é a justificativa para o desenvolvimento de tecnologias para a remoção de fósforo dos efluentes (BLACKALL et al., 2002).

O fósforo é encontrado na geosfera, principalmente em minerais pouco solúveis, como a hidroxiapatita – $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, não existindo uma forma gasosa

estável deste elemento (MANAHAN, 1994 apud LIMA, 2003). O ciclo do fósforo é apresentado na Figura 1.

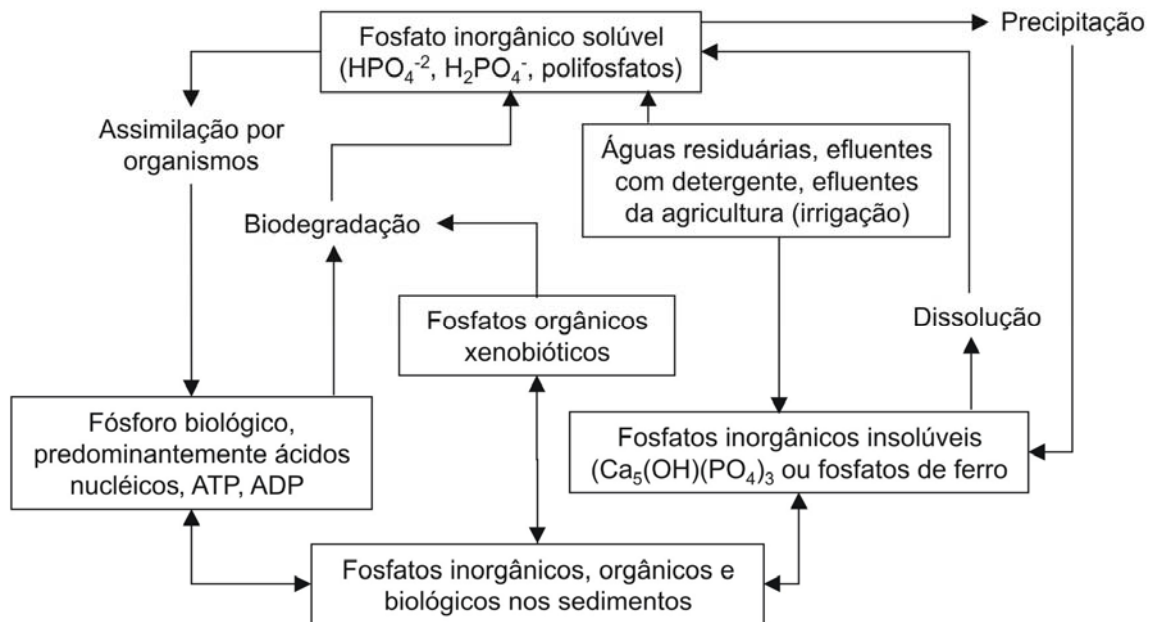


FIGURA 1 O Ciclo do fósforo. (MANAHAN, 1994 apud LIMA, 2003)

O fósforo ocorre em águas naturais e efluentes praticamente em sua totalidade na forma de fosfatos. Estes são classificados como ortofosfatos, fosfatos condensados (piro-, meta-, e outros polifosfatos, Figura 2) e fosfatos organicamente ligados.

Os fosfatos ocorrem na forma solúvel, particulada ou constituindo parte da estrutura dos organismos aquáticos. Os fosfatos surgem das mais variadas fontes. Os ortofosfatos ou certos fosfatos condensados podem ser adicionados em pequenas quantidades durante o tratamento de efluentes. Os mesmos compostos, os quais são os maiores constituintes das soluções de limpeza, podem ser adicionados em grandes quantidades quando a água é usada em lavanderias ou para outros fins de limpeza. Os fosfatos são também usados amplamente no tratamento de águas de caldeiras. Os ortofosfatos aplicados como fertilizantes são carregados pela chuva para as águas de superfície. Os fosfatos orgânicos são formados primariamente pelos processos biológicos.

O fósforo é essencial para o crescimento dos organismos e pode ser o nutriente que limita a produtividade primária de um corpo de água.

A descarga de efluente bruto ou tratado, drenagens da agricultura ou certos despejos industriais em águas onde o fosfato é o nutriente limitante para crescimento, poderá estimular o crescimento de micro e macrorganismos aquáticos fotossintetizadores (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

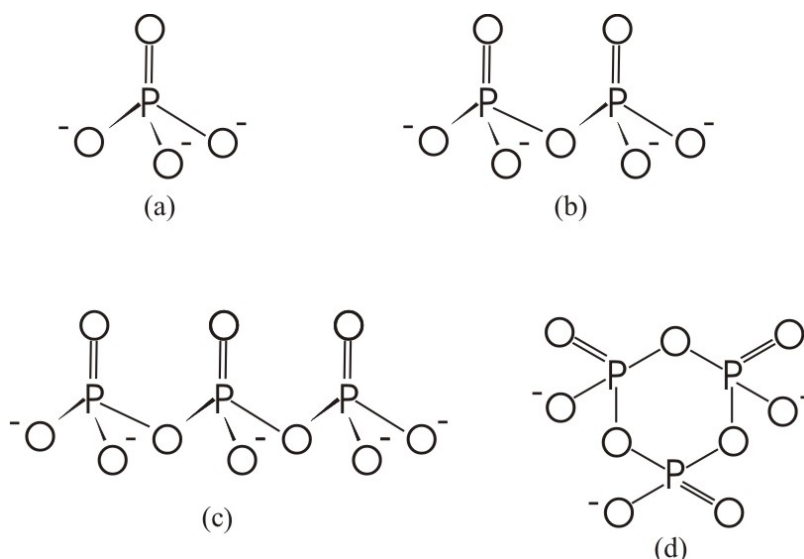


FIGURA 2 Alguns ânions do fósforo (a) ortofosfato, (b) pirofosfato ou dipolifosfato, (c) tripolifosfato, (d) trimetafosfato. (OSÓRIO & OLIVEIRA, 2001)

De acordo com Esteves (1998), as principais formas de fósforo em ambientes aquáticos são: fosfato particulado (P-particulado), fosfato orgânico dissolvido (P-orgânico dissolvido), fosfato inorgânico dissolvido ou ortofosfato ou fosfato reativo (P-orto), fosfato total dissolvido (P-total dissolvido) e fosfato total (P-total). Na água, o íon fosfato (P-orto), pode ser encontrado sob diferentes formas em função do pH do meio, como consta na tabela 3.

TABELA 3: Espécies iônicas de fosfato presentes em solução em diferentes valores de pH

% de cada espécie iônica presente				
pH	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
4	0,9	99,0	0,2	7 x 10 ⁻¹⁰
5	0,1	98,0	2,0	7 x 10 ⁻⁸
6	8 x 10 ⁻³	82,0	18,0	6 x 10 ⁻⁶
7	3 x 10 ⁻⁴	33,0	67,0	2 x 10 ⁻⁴
8	4 x 10 ⁻⁶	3,0	97,0	2 x 10 ⁻³
9	5 x 10 ⁻⁸	0,5	99,5	4 x 10 ⁻²

Fonte: Esteves (1998).

Os fatores físicos, químicos e físico-químicos que interferem na precipitação (imobilização) dos íons fosfato no ambiente aquático são: a concentração de íons de ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos e carbonatos, pH e condições de oxidação-redução. Em lagos com pH elevado, o cálcio pode ter papel mais importante na precipitação do fósforo que o ferro, o alumínio e o manganês. Neste caso, o íon fosfato é precipitado como fosfato de cálcio ou adsorvido a cristais de carbonato de cálcio (ESTEVES, 1998).

2.1.6 Origem e padrão de fósforo

O fósforo pode ser gerado pelos resíduos de adubação, defensivos agrícolas e da hidrólise da fitina, substância presente nas cascas dos grãos que, hidrolisada no encharcamento, libera o fósforo como fosfato (BELITZ & GROSCH, 1988). Do fósforo dos cereais, uns 70 % a 75 % se apresenta na forma de ácido fítico. O ácido fítico é o ácido inositol hexafosfórico (Figura 3) e a fitase o transforma em inositol e ácido fosfórico livre. A fitase é uma esterase que hidrolisa o ácido fítico (HOSENEY, 1991).

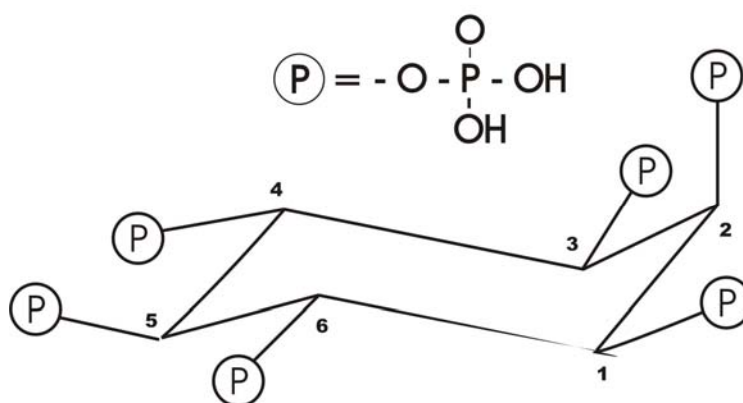


FIGURA 3 Estrutura do ácido fítico (HOSENEY, 1991).

A norma técnica nº 01/89 da Secretaria de Saúde e Meio Ambiente estabelece critérios e padrões a serem observados por todas as fontes poluidoras que lancem seus efluentes líquidos nos corpos d'água interiores do Estado do Rio Grande do Sul. A concentração máxima de fósforo em efluente, estabelecida nesta norma, a ser lançada num corpo d'água é de 1,0 mg/L de fósforo (RIO GRANDE DO SUL, 1989).

Segundo Cobalchini; Silva e Pineda (2000 apud LIMA 2003), entre 1994 e 2000, 11 % das indústrias nunca atenderam ao padrão de emissão de fósforo, 78 % as vezes e outros 11 % sempre atendem. Na tabela 4 são relacionados alguns setores industriais do estado e seu respectivo percentual de atendimento ao padrão de emissão estipulado.

TABELA 4: Atendimento ao padrão de fósforo por indústrias monitoradas pela FEPAM no RS

Ramo	% de atendimento
Fabricação de agrotóxicos	100,0
Obtenção de celulose	100,0
Fabricação de conservas vegetais	100,0
Bebidas não alcoólicas	83,3
Acabamento de couros	79,3
Metalúrgica com galvanoplastia	62,5
Curtumes	56,4
Cervejarias	33,3
Refino de óleos comestíveis	16,7
Abatedouro de aves	12,5
Laticínios	10,0
Matadouros e frigoríficos	7,3
Beneficiamento de grãos e cereais	0,0
Matadouros de suínos	0,0
Embutidos	0,0

Fonte: Cobalchini et al (2000 apud LIMA, 2003).

2.1.7 O tratamento anaeróbio

A digestão anaeróbia é um processo biológico de decomposição de material orgânico que, em princípio, não corrige outras características indesejáveis do efluente, como a presença de microorganismos patogênicos e nutrientes. Se o objetivo do tratamento for a remoção destes constituintes, há grande vantagem no uso do reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket) como um sistema de pré-tratamento, com tratamento complementar em sistemas convencionais como lagoas de estabilização ou sistemas de lodo ativado (LETTINGA & VAN HAANDEL, 1994).

Segundo Sousa, Foresti e Vazoller (1997), um reator UASB tratando esgoto sanitário sintético, apresentou taxas elevadas de remoção de fósforo quando foi

adicionado cloreto férrico ao afluyente na concentração de 200 mg/L. Nesse caso, as eficiências de remoção foram de 84 % no reator UASB. Um período prolongado de pré-condicionamento anaeróbio estimulará a acumulação microbiana de P (ANCHENG; JUN ZHU; NDEGWA, 2002).

A remoção de fósforo com o uso de reatores UASB, somente será efetiva se forem utilizados produtos químicos para a remoção do fósforo. O papel do reator neste caso será o de estabilizar o lodo gerado no pós-tratamento (GASPAR, 2003).

2.1.8 Estado da arte do tratamento de efluentes da parboilização de arroz

Segundo Koetz et al. (2005), descrevendo o sistema de tratamento dos efluentes da parboilização, o efluente bruto passa por um sistema de gradeamento grosseiro, através de uma peneira hidrodinâmica, por um tanque de equalização e é alimentado a um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).

A temperatura do efluente do equalizador é reduzida para 32°C em torre de resfriamento. Do reator anaeróbio, o fluxo vai para um tanque anóxico de desnitrificação do qual passa para o reator aeróbio do tipo lodo ativado. Deste reator, o efluente nitrificado é recirculado para o reator anóxico. O efluente do reator aeróbio é descarregado no decantador secundário, do qual a biomassa retorna ao reator aeróbio e o efluente clarificado é descarregado no corpo receptor. A eficiência de remoção de matéria orgânica em todo o processo, expressa em demanda química de oxigênio (DQO), foi de 96,5 % e expressa em demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi de 99,6 %. As eficiências de remoção de nitrogênio e fósforo foram de 91,4 % para nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e 15,0 % para fósforo total. O NTK final está dentro dos limites da legislação ambiental. A remoção de fósforo está sendo buscada através de um tratamento complementar específico, combinando os processos físico-químicos com o biológico.

A remoção de matéria orgânica e nitrogênio dentro dos limites estabelecidos já é executada por algumas tecnologias já consolidadas, como reatores anaeróbios e lodos ativados, ao contrário do fósforo, cuja concentração de até 100 mg/L impossibilita a remoção por processos biológicos simples. Os processos físico-químicos de remoção de fósforo são descrições de literatura em escala de bancada e de planta piloto e os problemas associados a estes tratamentos são a alta

quantidade de lodo gerado e o uso de reagentes químicos em grande quantidade (LIMA, 2003).

2.1.9 Remoção de fósforo

Segundo Reddy (1998), o fósforo, ao contrário do nitrogênio, não existe em forma gasosa pela qual possa ser removido da água. O fósforo deve ser convertido em uma forma particulada e removido como uma partícula por sedimentação, filtração, ou algum outro processo de remoção de sólidos. Pode também ser removido por algum processo de retenção em membrana.

Para remover o fósforo do sistema, são disponíveis três opções: descritas nos itens 2.1.10.1, 2.1.10.2 e 2.1.10.3.

2.1.9.1 Precipitação química

O fósforo é convertido a uma espécie química pela adição de um sal metálico ou cal. A eficiência de remoção de fósforo depende de dois fatores:

- a) O equilíbrio químico entre as fases sólida e líquida do fósforo,
- b) Eficiência do processo de remoção de sólidos. Normalmente, o último processo controla a eficiência de remoção.

2.1.9.2 Incorporação do fósforo na biomassa

A biomassa contém 1,5 % a 2,5 % de fósforo. A biomassa, sob certas condições, poderá acumular níveis de fósforo em excesso às necessidades nutricionais (de 6 % a 8 %). A eficiência de remoção de fósforo para sistemas biológicos depende do conteúdo de fósforo no lodo removido e da eficiência do processo de separação de sólidos.

2.1.9.3 Processos não específicos

Os processos que removem todos os poluentes da água, como: a osmose reversa, ultrafiltração, etc. Os tratamentos com membrana são caros e normalmente não são usados para remoção de fósforo em escala industrial. Entretanto,

membranas utilizadas para outros objetivos (como para a remoção de sólidos totais dissolvidos) também poderão remover fósforo (REDDY, 1998).

2.1.10 Solubilidade

Uma substância solúvel é a que se dissolve em larga escala em um solvente específico. Quando nos referimos simplesmente à solubilidade sem mencionar o solvente, estamos querendo dizer “solúvel em água”. Uma substância insolúvel é a que não se dissolve significativamente em um solvente especificado: as substâncias são frequentemente encaradas como “insolúveis” se não se dissolvem mais que 0,1 mol/L. Um soluto pode estar presente como íons ou moléculas. Uma substância que se dissolve produzindo íons é chamada *eletrólito*. Um *não-eletrólito* é uma substância que dissolve para dar uma solução que não conduz eletricidade. Soluções não-eletrolíticas não contêm íons. Em uma reação de precipitação, forma-se um produto sólido insolúvel quando duas soluções eletrolíticas fortes são misturadas. A constante de equilíbrio para um equilíbrio de solubilidade entre um sólido e sua forma dissolvida é chamado de *produto de solubilidade*, K_{ps} , do soluto (ATKINS & JONES, 2001).

O tamanho de partícula de sólidos formados por precipitação varia enormemente. Em um extremo estão as *suspensões coloidais*, nas quais as partículas são invisíveis a olho nu (10^{-7} cm a 10^{-4} cm de diâmetro). As partículas coloidais não apresentam tendência a sedimentar da solução. No outro extremo estão as partículas com dimensões da ordem de décimos de milímetro ou maiores. A dispersão temporária destas partículas na fase líquida é chamada *suspensão cristalina*. As partículas de uma suspensão cristalina tendem a sedimentar espontaneamente (SKOOG et. al., 1999).

2.1.11 Floculação

Segundo Di Bernardo & Dantas (2005), do ponto de vista energético, algumas partículas coloidais são termodinamicamente estáveis e denominadas colóides reversíveis, incluindo as moléculas de detergente ou sabão (micelas), proteínas, amidos e alguns polímeros de grande cadeia. Outros colóides, termodinamicamente instáveis, são denominados irreversíveis, como argilas, óxidos

metálicos, microrganismos, etc., e estão sujeitos à coagulação. São duas as formas de estabilidade das partículas e moléculas:

- a) Estabilidade eletrostática;
- b) Estabilidade esférica.

Para cada condição de estabilidade são considerados dois aspectos: a) estrutura da interface sólido-líquido; b) forças entre duas interfaces quando próximas entre si (Di BERNARDO & DANTAS, 2005).

Segundo Foust & Ali (1998 apud Di BERNARDO & DANTAS, 2005), os colóides são estáveis em sistemas aquosos em razão de sua capacidade de hidratação ou da carga eletrostática em sua superfície. Por isso, a estabilização eletrostática é a grande preocupação na coagulação de partículas coloidais.

2.1.12 Sedimentação

A sedimentação é o fenômeno físico no qual, em decorrência da ação da gravidade, as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica. A ocorrência da sedimentação das partículas suspensas propicia a separação das fases líquida e sólida. A teoria da sedimentação baseia-se no fato de que qualquer partícula não coloidal, suspensa em um meio líquido em repouso e de menor massa específica, será acelerada pela ação da gravidade até que as forças de resistência viscosa e de deformação do líquido sejam iguais à resultante do peso efetivo da partícula (Di BERNARDO; DANTAS, 2005).

O *Jartest* pode ser uma importante ferramenta para a determinação do melhor tratamento químico para uma necessidade particular (SZPAK et al., 1996 apud CLARK & STEPHENSON, 1999). Os testes de jarro de sedimentação têm sido usados no tratamento de águas, esgotos e efluentes para mostrar a efetividade da coagulação química, da floculação e da precipitação (GOLLNITZ & KITTLE, 1990; STANLEY & SMITH, 1995 apud CLARK & STEPHENSON, 1999). Adicionalmente, orienta o pH e a dose requerida de coagulante/precipitante para o tratamento (KRASNER & AMY, 1995 apud CLARK & STEPHENSON, 1999).

No ensaio de *Jartest*, a água bruta é coagulada e floculada nos jarros para obtenção das dosagens de produtos químicos e valores de pH de coagulação, assim

como das características físicas da mistura rápida, da floculação e sedimentabilidade dos flocos (Di BERNARDO & DANTAS, 2005).

2.1.13 Remoção físico-química de fósforo

A precipitação química é utilizada diretamente quando a quantidade de fósforo presente no efluente é pequena. O tratamento físico-químico e/ou um tratamento biológico devem ser feitos quando há alta concentração de fosfatos (SEDLAK, 1991).

O princípio da remoção química de fósforo no efluente está na transferência de orto-fosfatos dissolvidos em particulados através da precipitação química formando compostos de baixa solubilidade pela adição de sais de cálcio, alumínio ou ferro, tais como: sulfato de alumínio, cloreto férrico ou a cal (NUNES, 1996 apud SANTOS, 2003).

Segundo Reddy (1998), a remoção de fósforo pela adição de produtos químicos é atrativa pela sua simplicidade de operação e facilidade de implementação, mas resulta num aumento da produção de lodo e em custos adicionais de operação e manutenção. Os produtos químicos são adicionados ao efluente e misturados (mistura rápida), seguidos de floculação e remoção de sólidos por sedimentação, filtração ou algum processo similar. Sais metálicos, especialmente os de ferro e alumínio, podem ser utilizados para a remoção de fósforo. A estequiometria das reações para a remoção química do fósforo com sais de alumínio e ferro é apresentada nas equações 1 e 2:

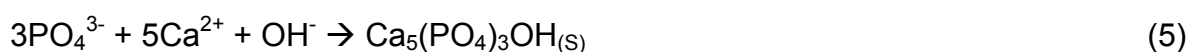


Adicionalmente aos fosfatos metálicos precipitados, há a formação dos hidróxidos metálicos seguintes (equações 3 e 4):



A cal também pode ser utilizada para precipitar o fósforo, entretanto, é mais difícil de manusear e usar se comparado com os sais metálicos. Uma variedade de fosfatos de cálcio se formará quando o cálcio reage com o fosfato e os hidróxidos. Experiências práticas com a adição de cal demonstram que o tratamento torna-se efetivo quando o pH é elevado a aproximadamente 10 ou mais (REDDY, 1998).

Segundo Santos (2003), a precipitação química de fósforo pode ser feita através da adição de cátions como Ca^{+2} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} . A estequiometria das reações para a remoção química de fósforo com fontes de Ca, Fe e Al são apresentadas nas equações 5, 6 e 7.



Para um dado metal, a formação destes precipitados, é dependente da constante de equilíbrio que controla sua solubilidade e pelo pH inicial, alcalinidade, e concentração de ortofosfato solúvel no efluente (SANTOS, 2003).

A precipitação química do fósforo é feita pela adição de sais de metais multivalentes que formam precipitados pouco solúveis de fosfatos. Os íons multivalentes mais comumente usados são o cálcio [Ca(II)], alumínio [Al(III)] e ferro [Fe(III)] (METCALF & EDDY, 2003).

Os sais mais usados para remoção de fósforo são: sulfato de alumínio e aluminato de sódio, para o alumínio; cloreto férrico, cloreto ferroso e sulfato ferroso, para o ferro; e cal para o cálcio (JENKINS & HERMANOWICZ, 1991 apud REDDY, 1998).

Os compostos formados possuem uma variação de solubilidade em função do pH (Figura 6), sendo essencial o controle dessa característica para ter resultado na precipitação química (LIMA, 2003).

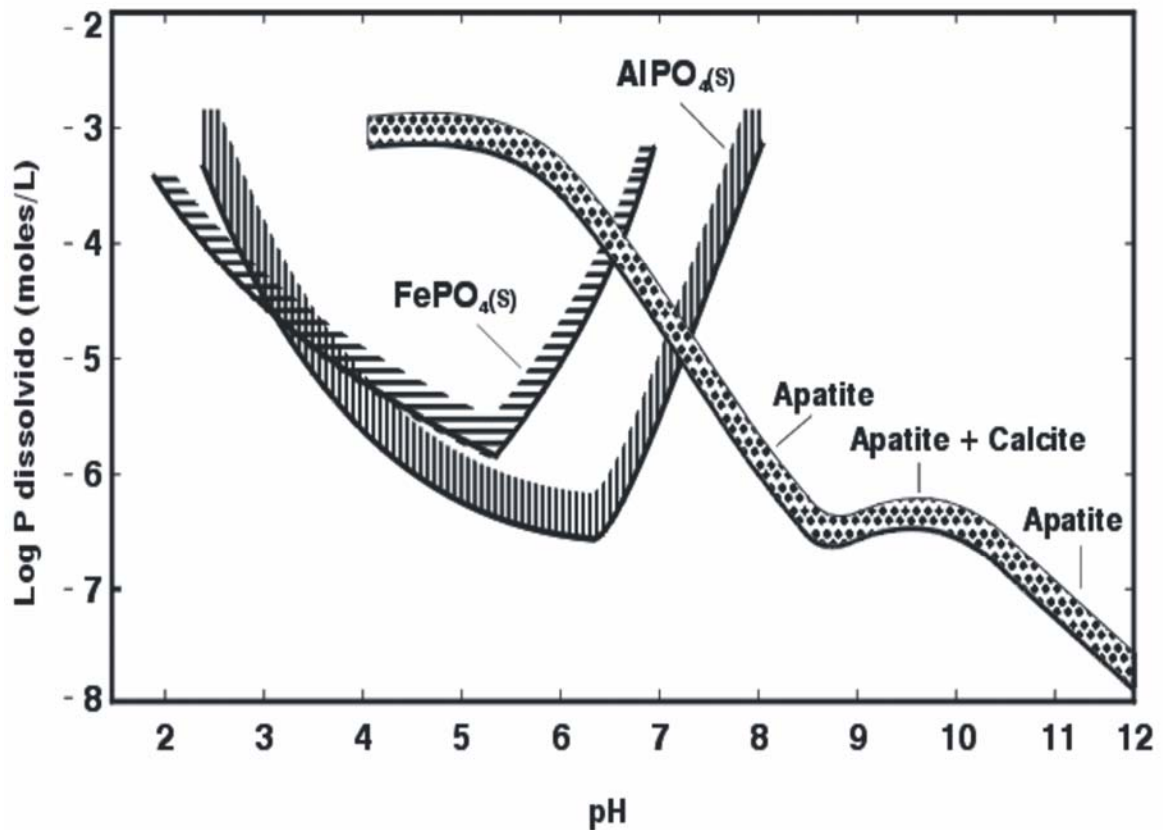


FIGURA 4 Diagrama do equilíbrio de solubilidade para os fosfatos de Fe, Al e Ca (SEDLAK, 1991).

Os processos de precipitação química de fósforo podem ser classificados como: **pré-precipitação** onde há adição química formando precipitado antes do tratamento biológico, **precipitação simultânea** em que a adição do precipitante e a precipitação ocorrem durante o tratamento biológico, podendo ser adicionado o precipitante no efluente de alimentação ou durante o processo e **pós-precipitação** após o tratamento físico-químico e biológico (SANTOS, 2003).

A precipitação de fosfato com cal foi o primeiro método de remoção de fósforo utilizado. O cálcio forma diversos compostos insolúveis com o fosfato, dentre os quais, a hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ parece ser a mais importante (REDDY, 1998).

A precipitação com fontes de cálcio ocorre em pH elevado, na faixa de 9,0; e ocorre redissolução do precipitado em pH 7,0, quando a concentração de fósforo é menor que 90 mg/L. O cálcio restringe a concentração de fósforo no efluente tratado para valores entre 0,5 mg/L e 2,0 mg/L, normalmente não alcançando 100 % de eficiência (HAAS et al., 2000a apud SANTOS, 2003).

Segundo Karapinar, Hoffmann e Hermann (2004) estudando a precipitação semeada do fosfato de cálcio, a magnetita provou a sua capacidade como semente de precipitação. O pH foi o principal parâmetro influenciando o desempenho do processo.

2.1.14 Remoção biológica de fósforo

2.1.14.1 O mecanismo

O princípio básico de um sistema biológico estimulado para remoção de fósforo (SBERF) é a colocação de uma zona anaeróbia à frente de uma zona aeróbia alimentando-se o efluente na zona anaeróbia. Assim, o critério primário de dimensionamento é que a biomassa deve ser submetida a ambientes anaeróbios e aeróbios seqüencialmente. O propósito é selecionar a população bacteriana desejada para a remoção e estocagem do substrato orgânico na zona anaeróbia usando a energia das ligações polifosfato com o uso subsequente dos polímeros orgânicos estocados na zona aeróbia para alcançar a absorção e a estocagem do fósforo como polifosfato (REDDY, 1998).

Os SBERF com o arranjo característico de um reator anaeróbio seguido por um aeróbio, têm a vantagem econômica da baixa produção de lodo e o menor uso de produtos químicos. Os SBERF são amplamente usados em todo o mundo (OKUNUKI et al., 2004).

Os SBERF são uma eficiente tecnologia para a remoção de fósforo dos efluentes. Neste processo, o lodo ativado é alternado entre condições anaeróbias e aeróbias (CHEN; RANDALL; McCUE, 2004).

A configuração mais simples de um SBERF consiste de dois estágios em série, sendo o primeiro anaeróbio e o segundo aeróbio. O afluente é alimentado sob condições anaeróbias e a biomassa é recirculada entre as fases anaeróbia e aeróbia. Este modo de operação promove a acumulação de fósforo pelos organismos acumuladores de polifosfato (OAP). Como o SBERF não requer precipitantes químicos e produz menor quantidade de lodo descartado, ele é uma boa alternativa aos processos de remoção físico-química de fósforo em plantas de

tratamento, apesar dos principais processos microbiológicos não estarem completamente entendidos (CHEN et al., 2005b).

A remoção de fosfato por meio biológico pode ser realizada por dois mecanismos independentes: (1) Absorção direta do fósforo através do crescimento de plantas ou células em suspensão, e (2) estímulo da capacidade de estocagem de fósforo como polifosfato da biomassa microbiana no lodo ativado. Devido às baixas eficiências de remoção de fósforo das primeiras técnicas, foram desenvolvidos os SBERF. O SBERF é um processo baseado no crescimento seletivo de bactérias acumuladoras de polifosfato inorgânico como um ingrediente para as suas células (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

O mecanismo da remoção biológica de fósforo se constitui das fases de fermentação e estocagem de ácidos graxos voláteis na fase anaeróbia e absorção de fósforo para produção de novas células e manutenção na fase aeróbia (Figura 5). Os processos para remoção de fósforo constituem-se de sistemas combinados em anaeróbios e aeróbios. O fósforo é liberado das células das bactérias removedoras de fósforo, em meio anaeróbio, absorvendo carbono e o transformando em polihidroxibutirato (PHB – Figura 5) que é armazenado no interior da célula. O PHB é liberado em meio aeróbio na forma de energia e o fosfato é então absorvido pelas bactérias. O processo de remoção de fósforo necessita, portanto de uma fonte de carbono, compostos de baixo peso molecular, como o ácido acético e o ácido propiônico (SEDLAK, 1991). Se há substrato orgânico disponível, a zona anaeróbia atua como um seletor biológico aumentando a população de bactérias acumuladoras de fósforo (polifosfato) e simultaneamente suprimindo o crescimento de microrganismos filamentosos (REDDY, 1998).

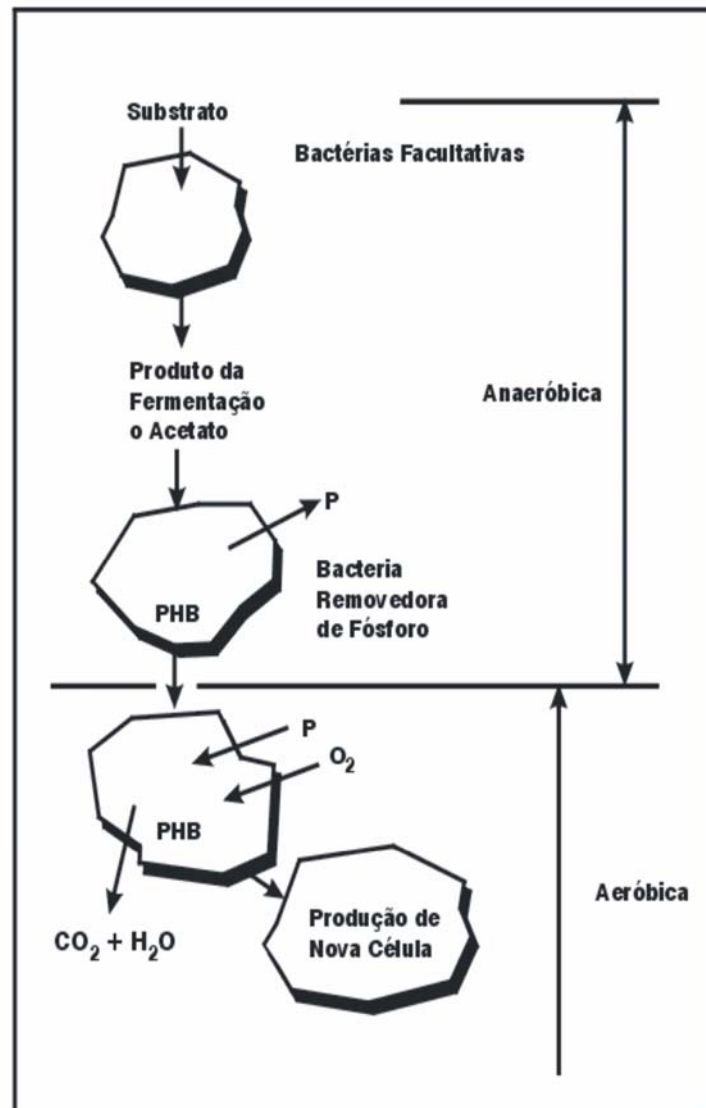


FIGURA 5 Mecanismo proposto para liberação e absorção de fósforo (REDDY, 1998).

A remoção biológica de fósforo envolve a sua incorporação na biomassa como material celular. A retirada de P do sistema se dá através da purga da biomassa (SANTOS, 2003). O SBERF compreende ciclos metabólicos que envolvem vários biopolímeros acumulados pelos microrganismos, como: polifosfatos, polihidroxialcanoatos (PHA – Figura 6) e glicogênio. Este ciclo metabólico é induzido nos microrganismos pela alternância entre a condição inicial rica em carbono, estritamente anaeróbica (sem oxigênio ou nitrato presente), seguida por uma condição aeróbica pobre em carbono. Fundamentalmente, durante a fase anaeróbica os microrganismos presentes no lodo esgotam a matéria orgânica, acumulando

biopolímeros (Figura 6) de estocagem (principalmente PHA e glicogênio) e, liberando ortofosfato solúvel do lodo (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

Polihidróxialcanoatos

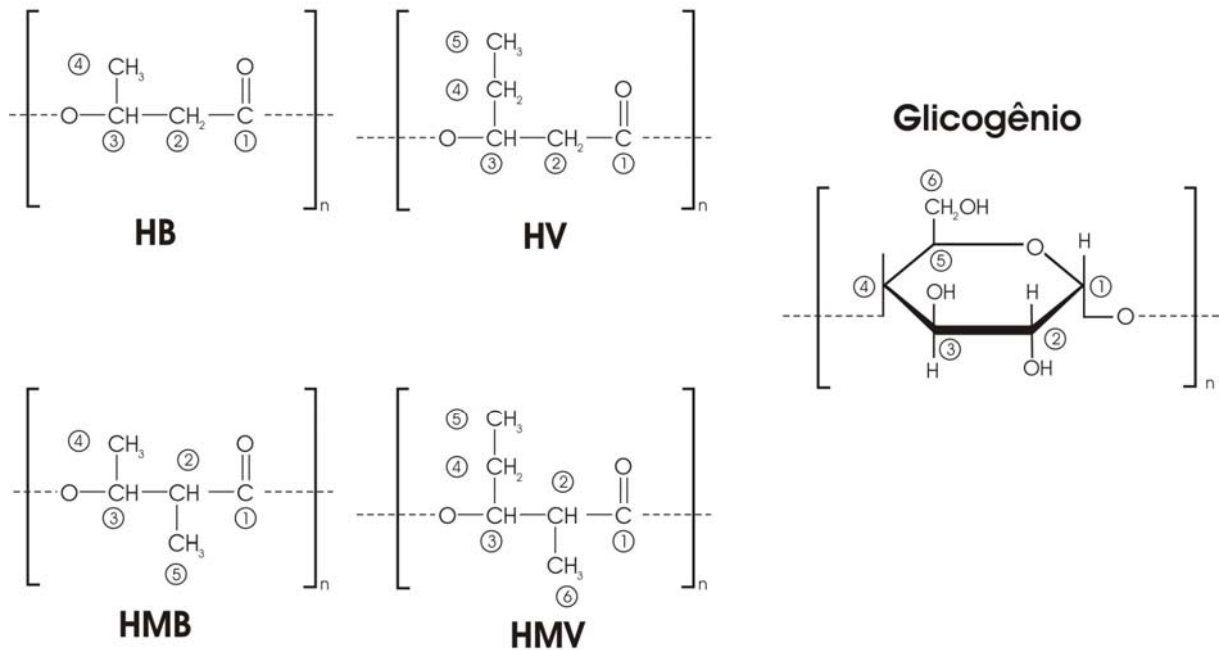


FIGURA 6 Polímeros intracelulares associados com SBERF: Polihidróxialcanoatos e glicogênio. HB, hidróxibutirato; HV, hidróxivalerato; HMB, hidróximetilbutirato; HMBV, hidróximetilvalerato (LEMOS et al., 2003).

No processo SBERF a biomassa é submetida a condições alternadas anaeróbio/aeróbio nas quais os OAP são favorecidos em detrimento dos demais microrganismos. Sob condições anaeróbias os OAP absorvem os substratos orgânicos (preferivelmente ácidos graxos voláteis – AGV) e os estocam como PHA enquanto os equivalentes reduzidos necessários são fornecidos pela degradação do glicogênio estocado.

A energia para esse processo é obtida parcialmente da utilização do glicogênio e de forma majoritária através da hidrólise do polifosfato intracelular estocado, resultando na liberação de ortofosfato para a solução. Na fase aeróbia subsequente os OAP absorvem quantidades excessivas de ortofosfato para recuperar os níveis de polifosfato intracelular usando a energia obtida da degradação dos PHA estocados. Nesse ínterim, os OAP crescem e se reabastecem

de glicogênio usando o PHA como fonte de carbono e energia. A remoção líquida de fósforo é obtida pelo descarte de lodo após a etapa aeróbia, quando a biomassa contém um alto nível de polifosfatos (PIJUAN et. al., 2005). A fonte de energia desse processo é derivada sobretudo do polifosfato que é uma molécula de reserva de alto conteúdo energético a qual, mediante hidrólise, pode suprir a energia para as reações bioquímicas dentro da célula. Esta molécula é útil durante o estágio anaeróbio de um SBERF, a qual supre a energia necessária para a absorção dos substratos orgânicos (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

2.1.14.2 Reator em Batelada Seqüencial (RBS)

O RBS é um tanque onde são realizadas operações em seqüência como: carga, reação (anaeróbia e/ou aeróbia), sedimentação/clarificação, descarga do decantado e descarte do lodo. Na remoção biológica de nutrientes, os ciclos são constituídos de fases que possuem condições anóxicas, anaeróbias e aeróbias (RANDAL et al., 1992 apud SANTOS, 2003). Diferente de um sistema de fluxo contínuo, várias reações biológicas podem ser delimitadas no mesmo reator. No RBS, decantadores e equalizadores são desnecessários e assim, o custo de operação e das instalações são muito reduzidos (TSUNEDA et al, 2006).

O processo em batelada seqüencial utiliza um reator do tipo carga e descarga com mistura completa durante a etapa de reação em batelada (após encher), no qual os passos subseqüentes de aeração e clarificação ocorrem no mesmo tanque. Todos os reatores em Batelada seqüencial (RBS) operando no processo de lodos ativados tem cinco etapas em comum, as quais acontecem em seqüência, como segue: a) carga, b) reação (aeração), c) sedimentação/clarificação, d) descarga e e) espera (Figura 7). Para aplicações em fluxo contínuo, no mínimo dois tanques RBS devem ser providos, nos quais um tanque recebe o fluxo, enquanto o outro completa o seu ciclo de tratamento. Várias modificações foram feitas no processo no que se refere aos tempos e a seqüência de etapas para obter a remoção de nitrogênio e fósforo (METCALF & EDDY, 2003). A duração de cada uma das etapas depende da natureza da água residuária e das condições operacionais no reator. O reator em batelada ficou praticamente esquecido quando se desenvolveram sistemas compostos de um (ou mais) reator(es), complementados

com um decantador. Nos últimos anos, todavia, observa-se um retorno do reator em batelada. As vantagens mais importantes que se atribui ao sistema comparado com sistemas contínuos são a sua simplicidade e a boa sedimentabilidade do lodo (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).



FIGURA 7 Diagrama esquemático do reator em batelada sequencial (RBS) operando no processo de lodo ativado (METCALF & EDDY, 2003).

Os processos unitários que envolvem o RBS e o sistema convencional de lodo ativado são similares, com aeração, sedimentação/clarificação. Entretanto, existe uma diferença importante, na medida em que os processos convencionais são realizados simultaneamente em tanques separados, enquanto no RBS a operação é realizada no mesmo tanque em seqüência (METCALF & EDDY, 2003).

O RBS é uma eficiente ferramenta para a remoção biológica de carbono e nutrientes. O tempo de cada ciclo e a duração de cada fase deve ser dimensionada a fim de otimizar a remoção de nutrientes. A escolha do tempo de detenção hidráulico e celular dependerá desta otimização (OBAJA; MACÉ; MATA-ALVAREZ, 2005).

2.1.14.3 Organismos acumuladores de fósforo

Nos sistemas convencionais de lodo ativado uma pequena quantidade de fósforo é removida pelo crescimento e descarte da biomassa. O conteúdo típico de fósforo na biomassa do lodo ativado convencional normalmente atinge apenas 1,5 % a 2,0 % do lodo em base seca. O conteúdo de fósforo nos SBERF em escala real pode atingir níveis de 4 % a 5 % em base seca, enquanto que em alguns reatores em escala de bancada foi atingido até 15 % de fósforo. A zona anaeróbia é planejada para selecionar um grupo particular de bactérias que acumulam grandes quantidades de fósforo como polifosfato. Estas bactérias são conhecidas como OAP e são responsáveis pelo alto conteúdo de fósforo no lodo de SBERF (BLACKALL et al, 2002). A população de bactérias envolvidas nos SBERF tem uma fração de massa de fósforo muito elevada (em torno de 38 % da massa seca contra somente 2,5 % para outras bactérias) e por esta razão se denominam organismos poli-P ou OAP. A presença do gênero *Acinetobacter* spp no lodo poli-P foi demonstrada por vários autores. A taxa de decaimento de organismos Poli-P é muito menor do que de bactérias normais de lodo ativado. A constante experimental de decaimento obtida foi de $0,04\text{ d}^{-1}$ para 20°C contra $0,24\text{ d}^{-1}$ dos microrganismos heterotróficos normais aos sistemas de lodos ativados (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Uma sequência anaeróbia-aeróbia é requerida para que seja estabelecida uma população de bactérias poli-P na biomassa. Os mecanismos de um SBERF, sob condições totalmente aeróbias, não dão uma vantagem de crescimento a essas bactérias, resulta que o SBERF não é atingido. Entretanto, as bactérias poli-P levam vantagem quando um efluente de natureza orgânica é introduzido inicialmente numa zona anaeróbia, porque elas podem usar a energia estocada nas ligações fosfato (como adenosina trifosfato – ATP e polifosfatos) para isolar e polimerizar um número seletivo de compostos orgânicos para estocagem intracelular, normalmente como

polihidroxibutirato (PHB) ou polihidroxivalerato (PHV), ou designados coletivamente como PHA (figura 6). Quando o lodo ativado sai da zona anaeróbia, grande parte ou todo o substrato orgânico foi removido e estocado pelas bactérias poli-P, e as bactérias não poli-P estão impossibilitadas de obter grandes quantidades de substrato orgânico para energia e crescimento nas zonas anóxicas e anaeróbias subseqüentes (REDDY, 1998).

Às vezes, ocorrem condições durante a operação nas quais a biomassa poli-P na zona anaeróbia é insuficiente para a armazenagem de matéria orgânica suficiente para conseguir a remoção de fósforo na zona aeróbia. Para condições de longo prazo a biomassa poli-P sempre aumentará para uma remoção máxima de fósforo até que seja atingida a limitação, de substrato ou de nutrientes (REDDY, 1998). Muitas espécies de microrganismos estão envolvidos neste processo, como as bactérias *Acinetobacter calcoaceticus* reconhecidas como as mais eficientes com a capacidade de acumular 8 % a 10 % de P sobre a massa seca (ANCHENG; JUN ZHU; NDEGWA, 2002).

Os SBERF são atribuídos aos OAP. Manter os OAP no sistema é um requisito obrigatório para conseguir um SBERF elevado e estável. Enquanto o aparecimento e o desaparecimento dos biopolímeros microbianos são conhecidos, as vias metabólicas (figura 8) envolvidas na síntese da biomassa e na transformação de energia dessas bactérias ainda não estão totalmente entendidas (MINO, 2000; MINO et al., 1998 apud DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

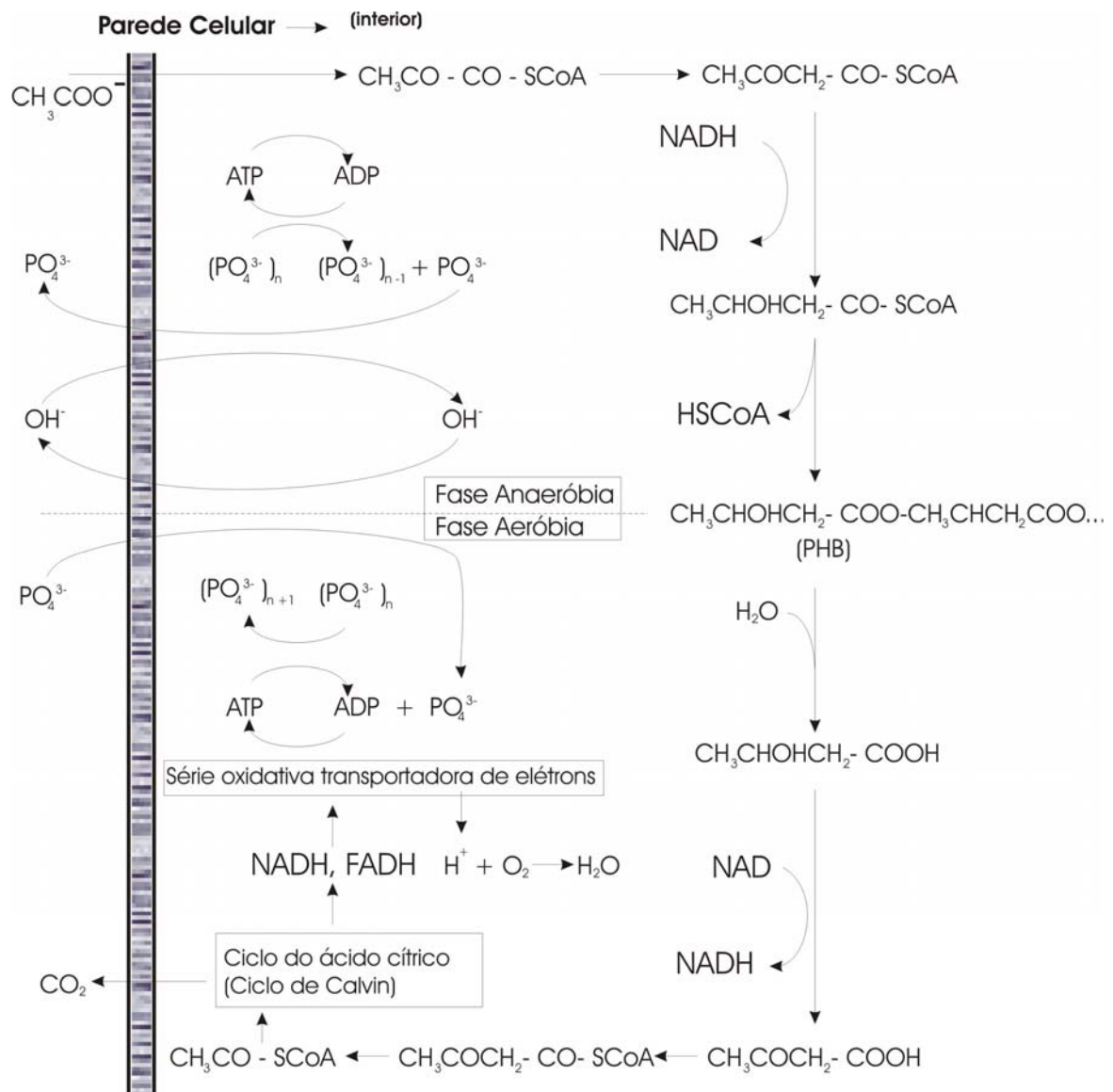


FIGURA 8 Provável modelo bioquímico para remoção biológica de fósforo (HAUGEN & BAKKE, 2005).

Os OAP representam um papel significativo na remoção de fósforo nos SBERF. Os primeiros microrganismos isolados de um SBERF foram espécies *Acinetobacter*. As espécies *Acinetobacter* foram encontradas como dominantes entre os OAP isolados de lodo SBERF. As bactérias da espécie *Rhodocyclus* também estão envolvidas na remoção de fósforo. O papel das bactérias nos SBERF ainda não foi totalmente compreendido. Mais estudos são necessários para entender a comunidade microbiana nos SBERF (OKUNUKI et al., 2004). Segundo Johwan et al. (2002), os lodos mostraram diferentes habilidades para a absorção de fósforo sob diferentes condições de receptores eletrônicos, as quais revelaram que os OAP responsáveis pelos SBERF consistiam de, no mínimo, três populações diferentes

incluindo os organismos desnitrificantes acumuladores de fosfato (ODNAF). O organismo, "*Candidatus accumulibacter phosphatis*" (*Accumulibacter*) representa esse fenótipo (CROCETTI et al., 2000; HESSELMANN et al., 1999 apud OEHMEN et al., 2005a). A *Accumulibacter* tem sido frequentemente encontrada como dominante em muitas culturas em escala de bancada alimentadas com acetato (LEVANTESI et al., 2002; LIU et al., 2001; ONDA et al., 2002; ONUKI et al., 2002; OEHMEN et al., 2004; ZENG et al., 2003a apud OEHMEN et al., 2005) ou propionato (PIJUAN et al., 2004; ONDA et al., 2002; LEVANTESI et al., 2002; LIU et al., 2001; OEHMEN et al., 2005b apud OEHMEN et al., 2005a). Outro grupo de microrganismos conhecidos como organismos acumuladores de glicogênio (OAG), também são capazes de absorver AGV anaerobicamente e convertê-los a PHA. A bactéria "*Candidatus competibacter phosphatis*" (*Competibacter*) (CROCETTI et al., 2002 apud OEHMEN et al., 2005a) é um OAG que tem sido frequentemente encontrado em reatores de bancada alimentados com acetato como única fonte de carbono (ZENG et al., 2003b; OEHMEN et al., 2004; LIU et al., 2001; CROCETTI et al., 2002 apud OEHMEN et al., 2005a), e também encontrados em plantas de tratamento industriais (SAUNDERS et al., 2003; CROCETTI et al., 2002; KONG et al., 2002 apud OEHMEN et al., 2005a). Estudos recentes mostraram a existência de dois outros OAG, *Defluvicoccus vanus* (WONG et al., 2004 apud OEHMEN et al., 2005a) e *Sphingomonas* (BEER et al., 2004 apud OEHMEN et al., 2005a).

Os OAG consomem AGV do efluente sem remover fósforo sendo assim organismos indesejáveis nos SBERF, conseqüentemente a seleção de OAP resultará em um SBERF mais eficiente e seguro (OEHMEN et al., 2005).

2.1.14.4 Efeito do nitrogênio

A remoção biológica de fósforo e nitrogênio normalmente é integrada, nos sistemas de tratamento de efluentes. Os produtos intermediários do processo de remoção biológica de nitrogênio, nitrato e nitrito, podem tornar-se inibitórios ou tóxicos ao processo de remoção de fósforo. Do ponto de vista microbiológico, entretanto, não há razão pela qual nitrato ou nitrito não possam ser usados como receptores de elétrons para remoção de fósforo. De fato, várias publicações recentes reportaram a ocorrência da remoção de fósforo com a presença de nitrato. O

oxigênio ligado quimicamente como receptor de elétrons pode trazer vantagens como economia de energia (aeração) e menor produção de lodo. Apesar do nitrito não ser tão bom quanto o nitrato para fornecer oxigênio como receptor de elétrons, é possível utilizá-lo desde que a concentração não atinja um nível inibitório (o que depende do tipo de lodo e das condições de operação). As bactérias desnitrificantes removedoras de fósforo são um grupo de microrganismos os quais podem desnitrificar e remover fósforo simultaneamente (HU et al., 2003).

De acordo com Zhang et al. (2005), a população de OAP consiste de dois grupos: Um grupo capaz de utilizar somente oxigênio como receptor final de elétrons sob a clássica seqüência anaeróbia-aeróbia (OAP aeróbios), e outro grupo que usa nitrato/nitrito como receptor final de elétrons ao invés do oxigênio chamados organismos desnitrificantes acumuladores de polifosfato (ODNAP).

Wong et al. (2005) examinou a composição das comunidades bacterianas em nove diferentes plantas de tratamento de efluentes com SBERF no Japão. O papel das *Accumulibacter* observado em SBERF em escala real mostrou-se menos relevante do que em escala de bancada e sua abundância não foi proporcional ao conteúdo de fósforo no lodo. O estudo também revelou que a microbiologia dos SBERF em escala real é mais complexa do que em escala de bancada alimentada com efluente sintético e que outros organismos não relacionados com *Rhodocyclus* podem também estar envolvidos na atividade SBERF.

2.1.14.5 Papel dos ácidos graxos voláteis de cadeia curta

Os SBERF resultam do enriquecimento do processo biológico em organismos acumuladores de fosfato. Esses processos são operados em duas fases. O efluente rico em fósforo e ácidos graxos de cadeia curta é primeiramente alimentado numa fase anaeróbia seguindo a seguir para uma etapa aeróbia na qual não é alimentado efluente (LEMOS et al., 2003). O tipo dos compostos orgânicos na zona anaeróbia é também importante. Eles devem ser solúveis, de cadeia orgânica relativamente curta, como os AGV de cadeia curta, os quais as bactérias poli-P podem absorver e polimerizar. Os AGV do acético ao valérico (5 carbonos) são considerados como o protótipo dos compostos facilmente disponíveis para um SBERF (REDDY, 1998). Durante a fase anaeróbia do SBERF substratos de carbono

como os ácidos acético e propiônico são absorvidos e estocados como PHA, os quais incluem os PHB e os PHV. Em um SBERF a absorção aeróbia é muito maior do que a liberação anaeróbia de fosfato, o que resulta em remoção líquida de fósforo. Os substratos carbonados têm um importante papel no processo SBERF uma vez que eles são a matéria-prima para a biossíntese dos PHA (CHEN et al., 2005a). O efeito benéfico da adição de fontes de carbono facilmente biodegradáveis, como a glicose ou produtos de fermentação, como os AGV de cadeia curta, nos SBERF tem sido reconhecida na literatura. Alguns pesquisadores concluíram que o ácido propiônico proporciona menor síntese de PHB e maior de PHV e menor remoção de fósforo que o ácido acético em experimentos em batelada (CHEN et al., 2005b).

2.1.14.6 Relação carbono/fósforo

A fração das bactérias poli-P na biomassa será determinada pela fração de substrato que elas conseguem obter na zona anaeróbia e a fração de substrato obtida será determinada pelo que for limitante, substrato ou fósforo disponível. Assim, a fração de bactérias poli-P resultante na biomassa será determinada pela relação substrato disponível pelo fósforo disponível na zona anaeróbia. O fator mais fundamental que afeta a performance de um processo SBERF, é a razão substrato disponível/P disponível no afluente ao processo biológico. Essa razão determina a distribuição de alimento, o que determina os números relativos dos diferentes microrganismos na biomassa. Portanto, a performance do sistema biológico varia em função da fração microbiana. Os componentes do afluente à zona anaeróbia determinam a velocidade de reação nessa zona e a performance do processo SBERF. Se concentrações substanciais de compostos orgânicos facilmente degradáveis como, ácido acético, propiônico e butírico, estão presentes no afluente, as velocidades de reação são muito elevadas e um pequeno volume de reator (ou tempo de detenção hidráulico - TDH) é necessário para que as bactérias poli-P estoquem compostos orgânicos com a respectiva liberação de ortofosfatos. Entretanto, a extensão dessa reação será limitada pelo P disponível ou pelos compostos orgânicos estocáveis disponíveis. Se o fósforo é limitante, os compostos orgânicos disponíveis não serão completamente removidos no estágio anaeróbio e

passarão ao estágio aeróbio. Se a DQO é limitante, a remoção de fósforo será limitada e a concentração desejada de fósforo no efluente poderá não ser atingida sem uma pré-fermentação ou a adição de compostos orgânicos, ou ainda, uma precipitação química inorgânica do fósforo excedente poderá ser necessária. Se a DQO é limitante, a biomassa será dominada pelas bactérias poli-P e o percentual de fósforo nos sólidos suspensos voláteis (SSV) será alto. Contudo, o excesso de fósforo remanescente após a DQO ter sido totalmente utilizada será descarregado no efluente. Ao contrário, se o fósforo é limitante, o fósforo solúvel no efluente será bastante baixo. A razão DBO/P $\geq$ 20:1 é necessária para atingir-se com segurança uma concentração de fósforo no efluente menor ou igual a 1,0 mg/L. A razão DQO/P $\geq$ 45 pode garantir um efluente da ordem de 1,0 mg/L (REDDY, 1998).

De acordo com Schuler & Jenkins (2003), a relação P afluente/DQO e, especialmente P afluente/DQO do acetato (DQO_{Ac}), é importante para a atividade dos OAP, porque essa razão determina a disponibilidade de fósforo para a síntese de pirofosfato em relação à disponibilidade de AGV para a absorção anaeróbia. Aumentando-se a relação P/DQO_{Ac} indicou um aumento no conteúdo de fósforo na biomassa (P/SST) e aumentou a atividade dos OAP relativamente aos OAG. A mínima relação P/DQO_{Ac} para uma atividade dos OAP não “fósforo limitante” foi de aproximadamente 0,12 mgP/mg DQO_{Ac}, o qual é o máximo valor para uma completa remoção de fósforo.

Segundo Liu, Lin e Tay (2005), grânulos de OAP foram desenvolvidos em RBS a diferentes relações P/DQO variando de 1/100 a 10/100 em massa sendo que o maior enriquecimento dos OAP nos grânulos deu-se às mais altas relações P/DQO.

2.1.14.7 Tempo de detenção de sólidos

O tempo de detenção de sólidos (TDS) representa o período médio no qual o lodo permanece no sistema. O tempo de detenção de sólidos (TDS) é o principal parâmetro de projeto de um sistema de lodo ativado que afeta o desempenho, o volume do tanque de aeração, o volume de lodo descartado e as necessidades de oxigênio. Para manter um dado TDS, o excesso de lodo produzido deve ser descartado diariamente, assim o processo pode ser controlado pelo descarte diário

de um volume igual ao volume do reator dividido pelo TDS (METCALF & EDDY, 2003).

A remoção de fósforo é uma função da porcentagem de fósforo nos SSV e do TDS. Devido aos SBERF darem uma vantagem de crescimento às bactérias poli-P elas crescerão até alcançar uma concentração de equilíbrio com o fator limitante, que é, fósforo ou DQO disponível. Assim, o fósforo ou a DQO determinarão a fração de bactérias poli-P na população do lodo ativado e isto determinará o percentual de fósforo nos SSV. Pelo fato da população de bactérias poli-P mudar em função da relação DQO/P os sistemas SBERF são independentes do TDS numa faixa de 2 d a 40 d. Este fenômeno pode ser parcialmente atribuído à baixa taxa de decaimento endógeno das bactérias poli-P, medido como $0,05 \text{ d}^{-1}$ comparado com $0,24 \text{ d}^{-1}$ para as bactérias aeróbias heterotróficas. Isto significa que para longos TDS, uma grande parte da biomassa ativa consistirá de bactérias poli-P, conseqüentemente o conteúdo de fósforo da biomassa aumenta com um aumento de TDS (REDDY, 1998).

Tem sido demonstrado na prática que uma boa remoção de fósforo é possível em TDS variando de 3 d a 68 d. Embora os SBERF sejam possíveis para $\text{TDS} \leq 3 \text{ d}$, o processo não é estável. Pelo fato das partículas de sólidos suspensos no efluente conterem fósforo, é necessário usar um tratamento químico ou filtração para obter-se um efluente clarificado e conseqüentemente com baixa concentração de fósforo. A capacidade máxima de estocagem de fósforo pode ser usada para explicar porque o desempenho de um SBERF é independente do TDS. Quando o TDS é aumentado (o descarte de lodo é diminuído), a concentração de fósforo aumenta até um valor máximo e a remoção de fósforo muda pouco ou nada. O percentual de fósforo aumenta porque a fração de bactérias poli-P nos SSV aumenta (REDDY, 1998).

Segundo Mines & Milton (1998), a eficiência de remoção de fósforo solúvel variou de aproximadamente 88 % com TDS de 9,3 d a 78 % com TDS de 18,3 d. Observaram que em TDS mais longos a biomassa é menos ativa e a remoção de fósforo é menor. As concentrações de fósforo solúvel variaram de 0,6 mg/L a 1,3 mg/L, indicando a necessidade temporária da adição de reagentes químicos para precipitar o ortofosfato e situá-lo dentro dos limites legais de 1,0 mg/L.

2.1.14.8 Efeito da temperatura

Os processos SBERF são relativamente insensíveis a mudanças de temperatura. As bactérias poli-P são menos sensíveis a temperatura do que as bactérias heterotróficas típicas dos lodos ativados. A razão DQO/P no efluente também influencia os efeitos da temperatura num processo SBERF. Para dois conjuntos de condições, quando o fósforo é limitante na zona anaeróbia e quando a DQO é limitante. A temperatura teve um efeito mais forte no sistema operado a um TDS = 5 d quando a DQO era limitante do que quando o fósforo era limitante (REDDY, 1998). Ao contrário, segundo Panswad, DOUNGCHAI e ANOTAI (2003b), a eficiência de remoção de P depende fortemente da temperatura. Entre 20°C e 35°C, quanto menor a temperatura melhor a performance do SBERF. A análise cinética indica que, com ácido acético (HAc) como substrato inicial, os OAP são em menor escala mesófilos ou talvez psicrófilos e irão predominar apenas a 20°C ou menos. Os OAG são em média escala organismos mesófilos com um ótimo de temperatura entre 25°C e 32,5°C, se a temperatura aumenta para 35°C, os heterotróficos ordinários tornam-se exclusivamente predominantes. Segundo Panswad, DOUNGCHAI e ANOTAI (2003a), choques de temperatura de maneira crescente a partir dos 20°C, na forma de pulsos ou em degrau, causam impactos negativos na atividade dos OAP, particularmente na absorção aeróbia de fósforo. De acordo com os mesmos autores, choques de temperatura de maneira decrescente a partir dos 20°C, na forma de pulsos ou em degrau, tem impacto positivo na atividade dos OAP.

2.1.14.9 Efeito do pH

Os mecanismos dos SBERF podem operar na faixa de 8,5 a 9,0, embora ainda não tenham sido realizados estudos definitivos para elevados valores de pH (REDDY, 1998).

O pH é um dos parâmetros mais importantes que afetam a estequiometria e a cinética dos processos biológicos. Muitos exemplos da influência direta do pH na atividade de diferentes tipos de bactérias podem ser encontrados na literatura. Os modelos bioquímicos para o metabolismo dos OAP indicam que o fosfato liberado pelo acetato absorvido (Y_{PO_4}) é uma função do pH. A operação de SBERF a

elevados pHs oferece uma estratégia para controlar a competição entre OAP e os OAG (SERRALTA et al., 2004).

Segundo Oehmen et al. (2005b), com a repetição de altos valores de pH operacionais houve a estimulação da remoção de fósforo em SBERF através do suprimento de vantagem competitiva dos OAP sobre os OAG. A implementação de estratégias de controle que favoreçam um elevado pH operacional em SBERF de escala real pode melhorar o desempenho da remoção de fósforo nesses sistemas.

2.2 Materiais

2.2.1 Caracterização dos efluentes e condições de operação da estação de tratamento de efluentes (ETE)

Os efluentes foram provenientes da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de parboilização (Figura 9). As amostras foram coletadas nos pontos: 1) Efluente bruto, 2) Efluente do equalizador, 3) Efluente do reator UASB e 4) efluente final.

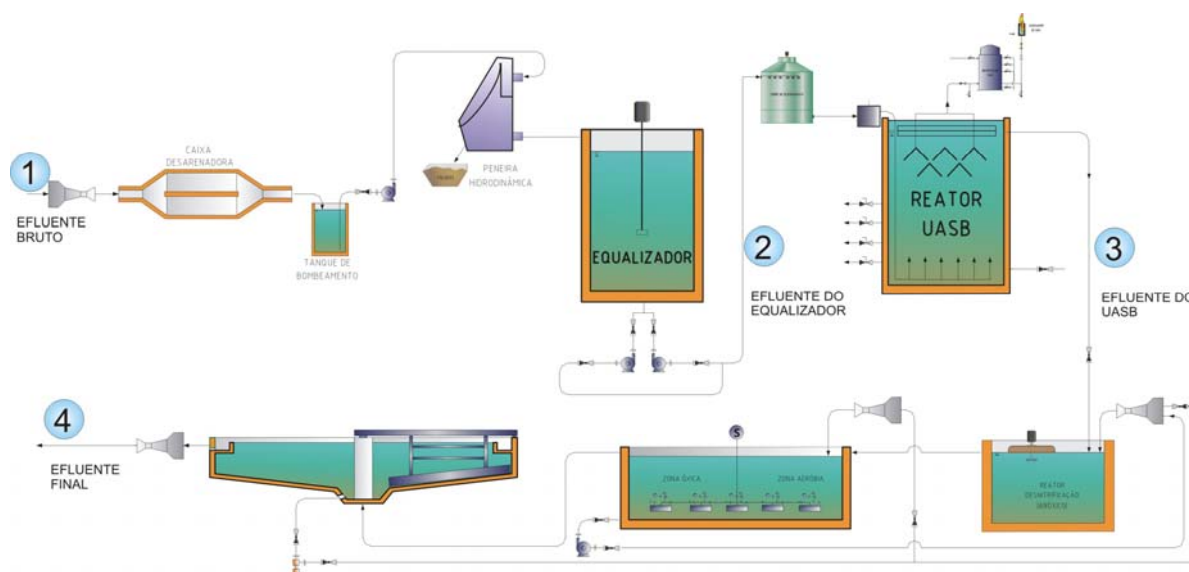


FIGURA 9 Esquema da estação de tratamento de efluentes.

2.2.2 Experimento 1. Precipitação química

O efluente foi proveniente da descarga final da estação de tratamento de efluentes (Figura 9, ponto 4). Os precipitantes testados foram: óxido de cálcio (CaO), cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$].

2.2.3 Absorção Biológica

O reator em batelada sequencial (RBS) foi construído em vidro borossilicato com 104 mm de diâmetro e volume total de 2,62 L, com dispositivos de alimentação e descarga, de agitação, de aeração e de controle de temperatura (figura 10).

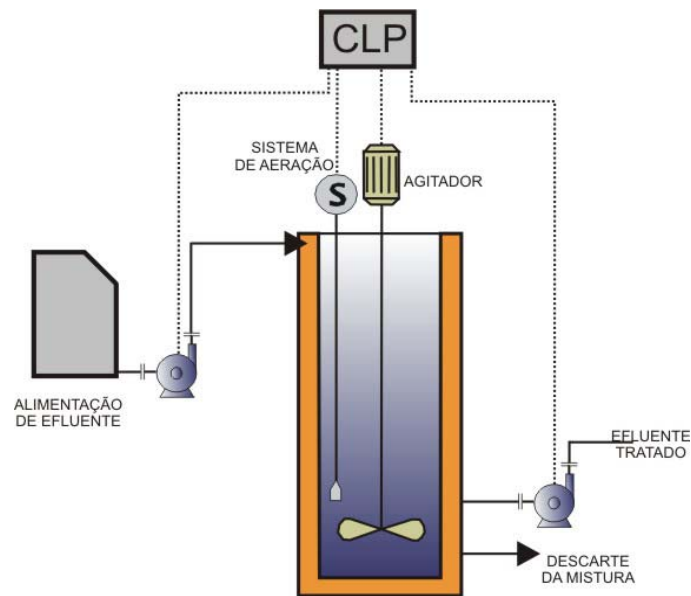


FIGURA 10 Esquema do aparato experimental.

2.2.3.1 Experimento 2. Efeito do número de fases e da adição de ácido acético

O efluente foi proveniente da descarga do reator UASB da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de parboilização (Figura 9, ponto 3).

2.2.3.2 Experimento 3. Efeito do tempo de reação

O efluente foi proveniente da descarga do reator UASB da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de parboilização (Figura 9, ponto 3).

2.2.3.3 Experimento 4. Efeito do tempo de detenção de sólidos

O efluente foi proveniente da descarga do reator UASB da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de parboilização (Figura 9, ponto 3).

2.2.3.4 Experimento 5. Efeito das características do efluente

O efluente do primeiro tratamento (5a) foi proveniente da descarga do reator UASB (Figura 9, ponto 3). O efluente dos seguintes tratamentos (5b, 5c, 5d e 5e) foi proveniente do reator UASB (Figura 9, ponto 3) precipitado com óxido de cálcio com

relações DQO/P crescentes. O efluente do tratamento 5f foi proveniente da descarga do equalizador (Figura 9, ponto 2).

2.3 Métodos

2.3.1 Caracterização dos efluentes e condições de operação da estação de tratamento de efluentes (ETE)

As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Poluição (LCP-DCTA-FAEM-UFPEL).

Os efluentes foram analisados semanalmente durante 30 d, para os seguintes parâmetros: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) total e solúvel, Ácidos graxos voláteis (AGV), fósforo solúvel (P_S), fósforo total (P_T), Nitrogênio amoniacal ($N-NH_4$) e Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

2.3.1.1 Expressão dos resultados

Foram calculadas as relações: DBO/P_T , DQO/P_T e AGV/P_T .

A eficiência de remoção de $N-NH_4$, NTK, DBO, DQO total e solúvel foi calculada de acordo com a equação (8).

$$E = 1 - \frac{C_f}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

Sendo:

E = Eficiência de remoção (%).

C_i = Concentração inicial (mg/L) - (figura 9, ponto 1)

C_f = Concentração final (mg/L) – (figura 9, ponto 4)

2.3.2 Experimento 1. Precipitação Química

O experimento foi realizado no Laboratório de Controle de Poluição (LCP-DCTA-FAEM-UFPEL).

A precipitação foi feita em aparelho para teste de jarros (Jartest) de seis provas utilizando béquer. Os precipitantes foram adicionados em alíquotas de 1000 mL do efluente final (figura 9, ponto 4). Estas alíquotas foram submetidas à homogeneização em rotação de 160 rpm. As alíquotas homogeneizadas foram

filtradas em membrana de fibra de vidro, 0,47 μm e 47 mm de diâmetro para proceder a análise do P_T e P_S (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Os testes foram realizados à temperatura ambiente. As concentrações usadas foram baseadas na estequiometria das reações de precipitação. O pH foi corrigido com NaOH e H_2SO_4 . O tempo de contato foi fixado em 15 min e o tempo de sedimentação em 1 h (SANTOS, 2003). No sobrenadante foram analisados P_T e P_S . O experimento foi dividido em quatro tratamentos.

2.3.2.1 Tratamento 1a. Óxido de cálcio

O pH foi ajustado para 9,0 (SANTOS, 2003). A concentração de precipitante variou de 200 mg/L a 1 250 mg/L, acima e abaixo do valor estequiométrico para 100 mg/L de fósforo (300 mg/L de CaO).

2.3.2.2 Tratamento 1b. Cloreto de cálcio

O pH foi ajustado para 10,0 (SANTOS, 2003). A concentração de precipitante variou de 700 mg/L a 1 250 mg/L, acima e abaixo do valor estequiométrico para 100 mg/L de fósforo (790 mg/L).

2.3.2.3 Tratamento 1c. Cloreto férrico

O pH foi ajustado para 7,0 (SANTOS, 2003). A concentração de precipitante variou de 750 mg/L a 1 300 mg/L, acima e abaixo do valor estequiométrico para 100 mg/L de fósforo (870 mg/L).

2.3.2.4 Tratamento 1d. Sulfato de alumínio

O pH foi ajustado para 7,0 (SANTOS, 2003). A concentração de precipitante variou de 1 000 mg/L a 1 550 mg/L, acima e abaixo do valor estequiométrico para 100 mg/L de fósforo (1070 mg/L).

2.3.2.5 Expressão dos resultados

A eficiência de remoção de fósforo foi calculada de acordo com a equação (9).

$$E = 1 - \left(\frac{C_{ps.f}}{C_{ps.0}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Sendo:

E = Eficiência de remoção de fósforo (%).

$C_{PS,0}$ = Concentração de P solúvel inicial (mg/L).

$C_{PS,f}$ = Concentração de P solúvel final (mg/L).

A relação fósforo removido/precipitante adicionado foi calculada de acordo com a equação (10).

$$R = \frac{C_{ps.0} - C_{ps.f}}{C_{ppt.ad}} \quad (10)$$

Sendo:

R = relação entre a massa de fósforo removido e a massa de precipitante adicionado (g P rem./g ppt. adicionado).

$C_{PS,0}$ = Concentração de P solúvel inicial (mg/L).

$C_{PS,f}$ = Concentração de P solúvel final (mg/L).

$C_{ppt.ad.}$ = Concentração de precipitante adicionado (mg/L).

2.3.3 Absorção biológica

O experimento foi realizado no Laboratório de Controle de Poluição (LCP-DCTA-FAEM-UFPEL). Os tempos de carga, descarga, agitação e aeração foram controlados por um Controlador Lógico Programável (CLP) Siemens (Figura 10).

A alimentação, a mistura e a descarga foram analisadas duas vezes por semana para os seguintes parâmetros: Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), fósforo total e fósforo solúvel, DQO, DBO, AGV, Nitrogênio amoniacal e Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Foram monitorados os parâmetros: oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura e sólidos decantáveis em 30 min (SD₃₀).

2.3.3.1 Experimento 2. Efeito do número de fases e da adição de ácido acético

A partida dos reatores foi feita com uma biomassa aeróbia proveniente de um reator RBS operando nas mesmas condições do experimento 2, com 3 000 mg/L de sólidos suspensos voláteis. O sistema foi operado a uma temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. A concentração de OD foi de 5,8 mg/L. O tempo de retenção de sólidos foi mantido em 25 d e a duração de cada ciclo foi de 24 h. O pH da alimentação foi ajustado para 8,0.

O experimento 2 operou durante 30 dias para cada tratamento com ciclo de 24 h. O primeiro tratamento (2a) com três fases anaeróbias e três fases aeróbias intercaladas, sendo a primeira fase anaeróbia de três horas e as demais fases com duração de quatro horas cada uma (Figura 11).

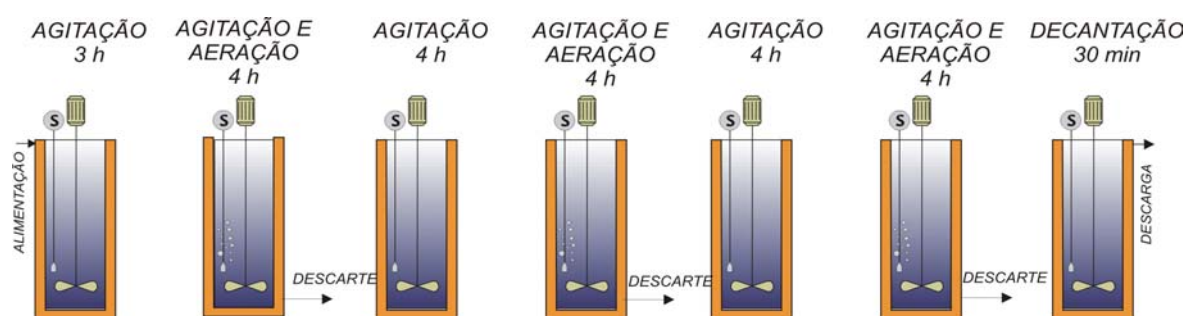


FIGURA 11 Fases de operação do reator sequencial em batelada (Experimentos 2a e 2b) operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias.

O segundo tratamento (2b) operou com as mesmas fases do tratamento 2a (Figura 11) e foi adicionado ácido acético (HAc) como fonte de carbono na relação 10:1 AGV/P.

O terceiro tratamento (2c) teve uma fase anaeróbia de 9 h 30 min, seguida de uma fase aeróbia de 13 h 30 min (Figura 12).

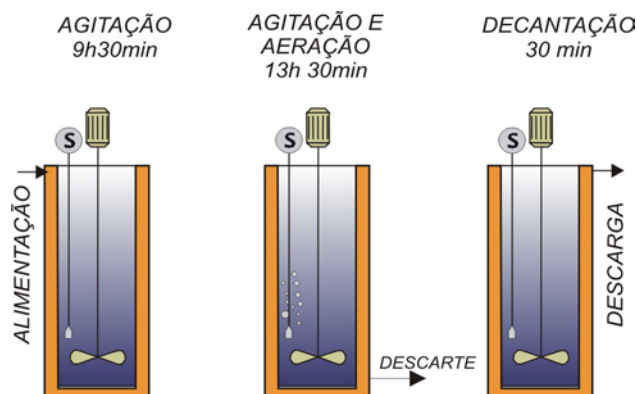


FIGURA 12 Fases de operação do reator sequencial em batelada (Experimentos 2c e 2d) operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia.

O quarto tratamento (2d) operou com as mesmas fases do tratamento 2c (Figura 12) e foi adicionado diariamente à alimentação o HAc como fonte de carbono na relação 10:1 AGV/P.

2.3.3.2 Experimento 3. Efeito do tempo de reação

O experimento três operou com três tempos de reação constituídos de três fases anaeróbias e três fases aeróbias por dia sendo a primeira fase anaeróbia de três horas e as demais fases com duração de quatro horas cada uma (Figura 11), em três tratamentos (3a, $t_R = 1$ d; 3b, $t_R = 2$ d; 3c, $t_R = 3$ d), equação 19. O ácido acético foi adicionado diariamente à alimentação na relação 10:1 AGV/P.

A partida dos reatores foi feita com a biomassa aeróbia proveniente do experimento 2. O sistema foi operado a uma temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. A concentração de OD foi de 6,9 mg/L no tratamento 3a, de 7,2 mg/L no tratamento 3b e, de 6,9 mg/L no tratamento 3c. O TDS foi mantido em 25 d. O pH da alimentação foi ajustado para 8,0.

2.3.3.3 Experimento 4. Efeito do tempo de retenção de sólidos

O experimento 4 operou com um ciclo de 24 h constituído de três fases anaeróbias e três fases aeróbias (figura 13) em quatro tratamentos (4a, TDS = 25 d; 4b, TDS = 15 d; 4c, TDS = 10 d; 4d, TDS = 5 d). O ácido acético foi adicionado

diariamente à alimentação na relação 10:1 AGV/P. O pH da alimentação foi ajustado para 8,0.

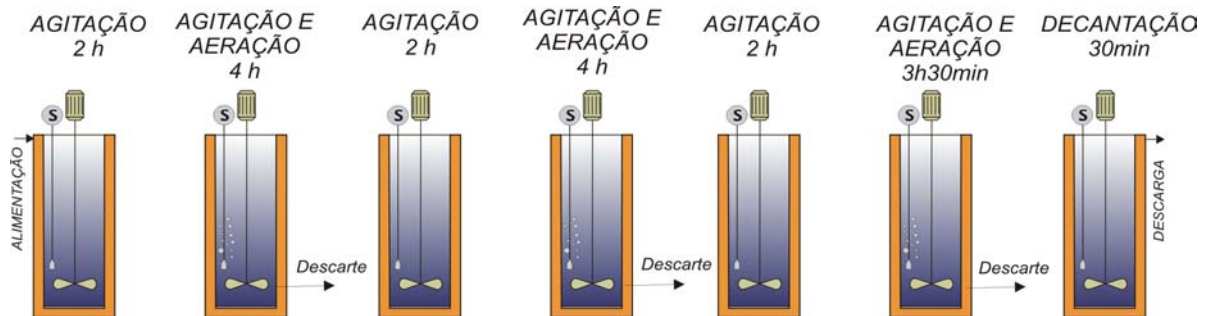


FIGURA 13 Fases de operação do reator seqüencial em batelada (RBS) operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias (4a, 4b, 4c e 4d).

A partida dos reatores foi feita com a biomassa aeróbia proveniente do experimento 3. O sistema foi operado a uma temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. A concentração de OD foi de 6,4 mg/L no tratamento 4a, de 6,5 mg/L no tratamento 4b, de 7,4 mg/L no tratamento 4c e de 8,2 mg/L no tratamento 4d.

2.3.3.4 Experimento 5. Efeito das características do efluente

O efluente do primeiro tratamento (5a) foi proveniente da descarga do reator UASB (Figura 9, ponto 3) com as relações $\text{DQO/P} = 4,5$ e $\text{AGV/P} = 1,9$. O efluente dos seguintes tratamentos (5b, 5c, 5d e 5e) foi proveniente da descarga do reator UASB (Figura 9, ponto 3) precipitado com óxido de cálcio com as seguintes relações:

- a) Tratamento 5b, $\text{DQO/P} = 10,0$ e $\text{AGV/P} = 3,6$;
- b) Tratamento 5c, $\text{DQO/P} = 15,6$ e $\text{AGV/P} = 2,6$;
- c) Tratamento 5d, $\text{DQO/P} = 18,5$ e $\text{AGV/P} = 1,7$;
- d) Tratamento 5e, $\text{DQO/P} = 25,6$ e $\text{AGV/P} = 6,6$.

O efluente do tratamento 5f foi proveniente da descarga do equalizador (Figura 9, ponto 2) com a relação $\text{DQO/P} = 32,8$ e $\text{AGV/P} = 8,3$.

O experimento 5 operou com um ciclo constituído de uma fase anaeróbia de 2 h e uma fase aeróbia de 5 h (Figura 14).

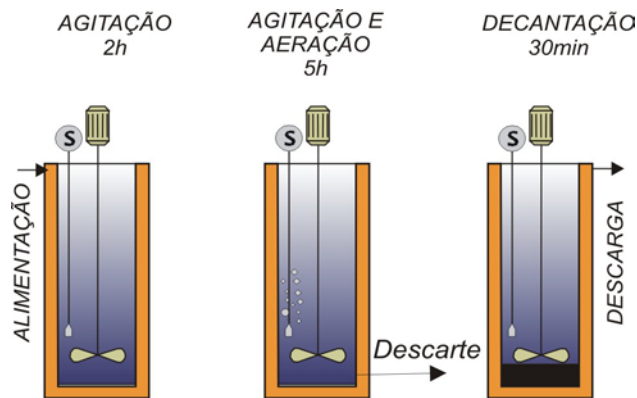


FIGURA 14 Fases de operação do RBS no experimento 5.

O descarte foi realizado 15 min antes do final da fase aeróbia. A partida dos reatores foi feita com uma biomassa aeróbia proveniente do reator biológico aerado da estação de tratamento de efluentes industrial descrita no item 2.2.3, com 1800 mg/L de SSV. O sistema foi operado a uma temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. O pH da alimentação foi ajustado para 8,0.

O OD no tratamento 5a foi de 6,8 mg/L, no 5b foi de 7, 8 mg/L, no 5c foi de 7,1 mg/L, no 5d foi de 5,8 mg/L, no 5e foi de 6,8 mg/L e no 5f foi de 2,7 mg/L. O tempo de retenção de sólidos foi mantido em 5 dias. A alimentação, a mistura e a descarga foram analisadas duas vezes por semana durante 272 dias para o tratamento 5a, 50 dias para o tratamento 5b, 30 dias para o tratamento 5c, 44 dias para o tratamento 5d, 30 dias para o tratamento 5e e 70 dias para o tratamento 5f.

2.3.3.4.1 Cálculo da dosagem de CaO

A dosagem de CaO adicionado é calculada de acordo com a equação 11.

$$D_{\text{CaO}} = \left(C_{\text{PS.a}} - \frac{C_{\text{DQO.a}}}{\text{DQO}/P} \right) \times \frac{1}{R} \text{ (mg CaO/L)} \quad (11)$$

Sendo:

$C_{\text{PS.a}}$ = Concentração de fósforo solúvel na alimentação do processo biológico (mg/L)

$C_{\text{DQO.a}}$ = Concentração de DQO total na alimentação do processo biológico (mg/L)

DQO/P = Relação DQO/P desejada

R = relação entre a massa de fósforo removido e a massa de precipitante adicionado (g P rem./g CaO adicionado) média determinada no experimento 1.

2.3.3.5 Expressão dos resultados

A massa de fósforo foi calculada de acordo com a equação (12).

$$m_P = V \times C_P \quad (12)$$

Sendo:

m_P = Massa de Fósforo (mg)

C_P = Concentração de fósforo (mg/L)

V = Volume (L)

O balanço de massa foi elaborado de acordo com o esquema da Figura 15.

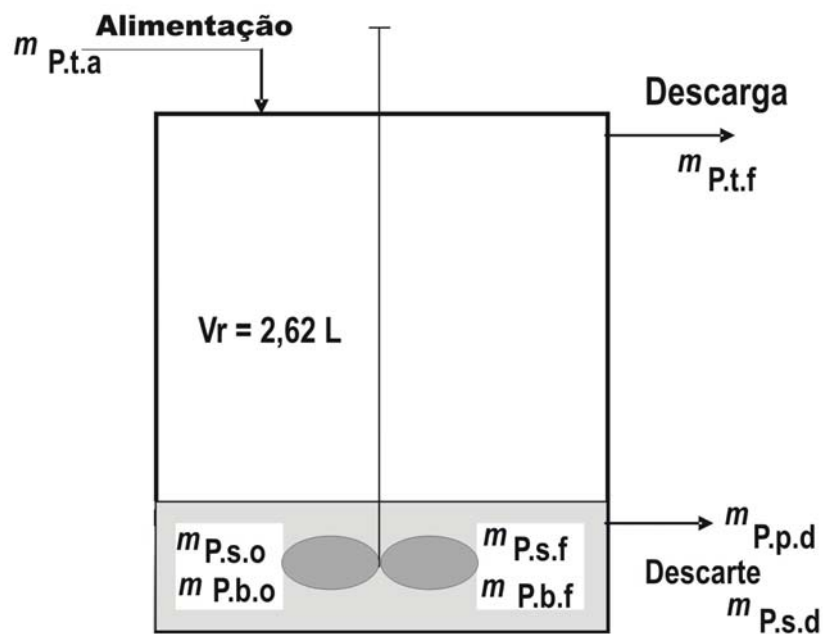


FIGURA 15 Balanço de massa do RBS. $m_{P.t.a}$ = Fósforo total na alimentação; $m_{P.t.f}$ = Fósforo total na descarga; $m_{P.s.d}$ = Fósforo solúvel no descarte; $m_{P.p.d}$ = Fósforo suspenso no descarte; $m_{P.s.o}$ = Fósforo solúvel inicial na biomassa; $m_{P.s.f}$ = Fósforo solúvel final na biomassa; $m_{P.b.o}$ = Fósforo inicial na biomassa; $m_{P.b.f}$ = Fósforo final na biomassa; V_r = Volume do reator.

O balanço de massa foi feito de acordo com a equação (13).

$$\Delta m_{Pb} = m_{P.t.a} - \Delta m_{Ps} - (m_{P.s.d} + m_{P.p.d}) - m_{P.t.f} \quad (13)$$

Sendo:

$\Delta m_{P.b}$ = Variação da massa de fósforo na biomassa (mg)

$m_{P.t.a}$ = Massa de Fósforo total na alimentação (mg)

$\Delta m_{P.s}$ = Variação da massa de fósforo solúvel na biomassa (mg)

$m_{P.s.d}$ = Massa de Fósforo solúvel no descarte (mg)

$m_{P.p.d}$ = Massa de Fósforo suspenso no descarte (mg)

$m_{P.t.f}$ = Massa de Fósforo total na descarga (mg)

O cálculo usual de eficiência de remoção, que relaciona a diferença entre as concentrações de alimentação e descarga e a concentração de alimentação, não representa com precisão a eficiência do processo. A eficiência de remoção do processo biológico foi calculada de acordo com a equação (14).

$$E_B = \frac{m_{P.p.d}}{m_{P.t.a}} \times 100 (\%) \quad (14)$$

O tempo de detenção celular foi calculado de acordo com a equação (15).

$$TDS = \frac{V_r}{V_d} \quad (15)$$

Sendo:

TDS = Tempo de detenção celular (d)

V_r = Volume do reator (L)

V_d = Volume de mistura descartado (L/d)

A quantidade máxima de remoção ($m_{P.p.máx}$) é definida como a soma da variação da massa de fósforo na biomassa e o fósforo suspenso descartado - equação (16).

$$m_{P.p.máx} = \Delta m_{Pb} + m_{P.p.d} \text{ (mg)} \quad (16)$$

A eficiência máxima de remoção ($E_{máx}$) é definida como a razão entre $m_{P.p.máx}$ e a Massa de Fósforo total na alimentação ($m_{P.t.a}$) e é calculada de acordo com a equação (17).

$$E_{m\acute{a}x} = \frac{m_{P.p,m\acute{a}x}}{m_{P.t.a}} \times 100 (\%) \quad (17)$$

A taxa de utilização (τ_u), definida como a razão entre o fósforo suspenso descartado e o fósforo particulado total, foi calculada de acordo com a equação (18).

$$\tau_U = \frac{m_{P.p.d}}{m_{P.p.m\acute{a}x.}} \times 100 (\%) \quad (18)$$

Os sistemas operaram em ciclos constituídos das seguintes fases: Alimentação, agitação anaeróbia, agitação com aeração, descarte e sedimentação. O ciclo foi definido como o período entre a carga e a descarga. O tempo de sedimentação foi de 30 min. O decantado serviu como inóculo do ciclo seguinte.

O tempo de reação foi calculado de acordo com a equação (19).

$$t_R = t_C \text{ (d)} \quad (19)$$

Sendo:

t_R = Tempo de Reação (d)

t_C = Tempo de um ciclo completo (carga-descarga) – (d)

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Caracterização dos efluentes e condições de operação da estação de tratamento de efluentes (ETE)

Os resultados apresentados na figura 16 representam os valores de C_{DBO} , C_{DQO} total e solúvel no efluente bruto, efluente do equalizador, efluente do reator UASB e efluente final (pontos 1, 2, 3 e 4 da figura 9). Os valores do efluente bruto (ponto 1) estão abaixo dos valores apresentados na tabela 2 (LIMA, 2003). As eficiências de remoção em todo o processo foram de 99,6 % expressa em DBO, 96,5 % expressa em DQO total e 96,9 % expressa em DQO solúvel. A diferença de eficiência entre DBO e DQO deve-se à DBO nitrogenada residual que não é medida no período normal da análise de cinco dias. Os residuais do efluente final atendem o padrão da legislação para estes parâmetros (RIO GRANDE DO SUL, 1989).

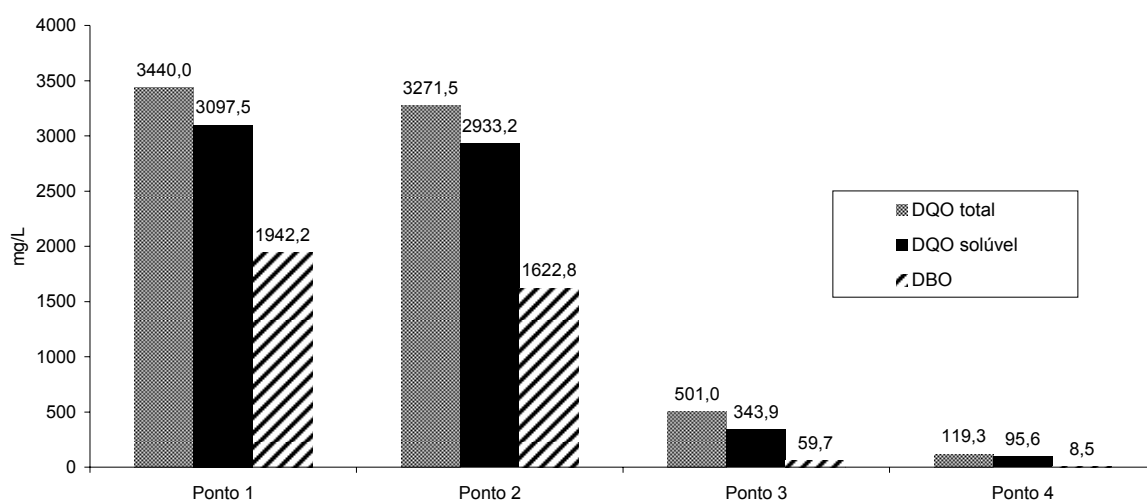


FIGURA 16 Concentração de DBO, DQO total e solúvel nos pontos 1 (Efluente bruto), 2 (Efluente do equalizador), 3 (Efluente do reator UASB) e 4 (Efluente final).

Os resultados apresentados na figura 17 representam os valores de $N-NH_4$ e NTK no efluente bruto, efluente do reator UASB e efluente final (pontos 1, 3 e 4 da figura 9). Os valores do efluente bruto (ponto 1) estão um pouco abaixo dos valores apresentados na tabela 2 (LIMA, 2003). As eficiências de remoção em todo o processo foram de 91,4 % para o NTK, e 75,7 % para o $N-NH_4$. Observa-se a amonificação no reator UASB pelo aumento da relação entre o $N-NH_4$ e o NTK. Os

residuais do efluente final atendem o padrão da legislação para estes parâmetros que é 10 mg/L para o nitrogênio total (RIO GRANDE DO SUL, 1989).

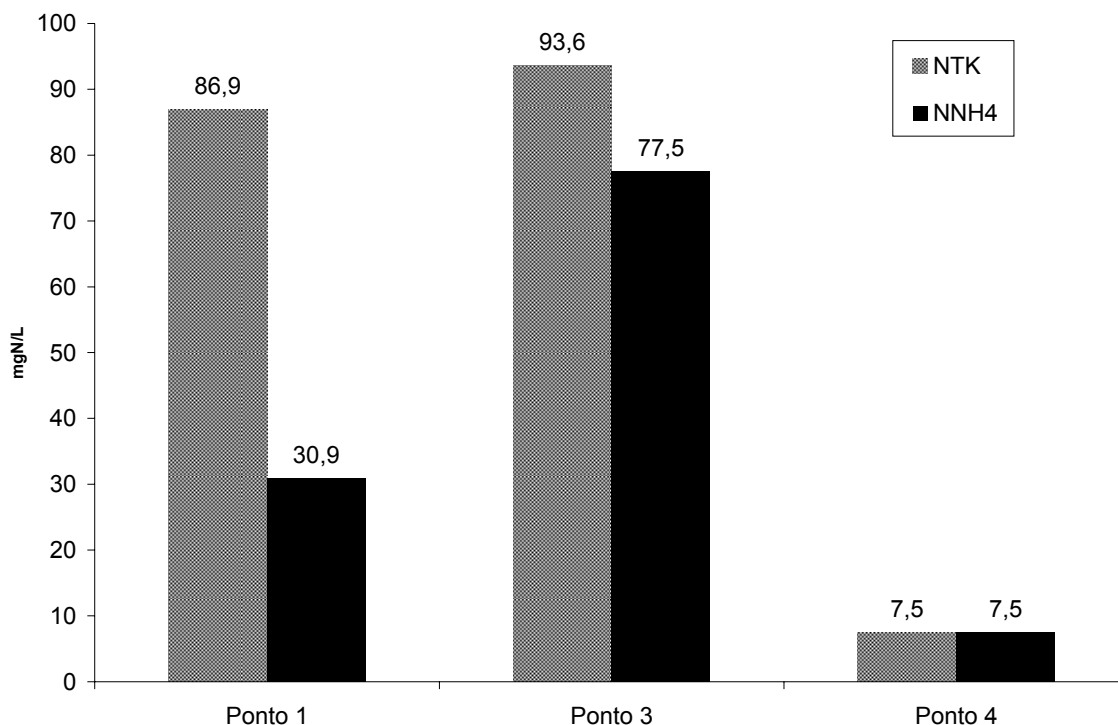


FIGURA 17 Concentração de N amoniacal e NTK nos pontos 1 (Efluente bruto), 3 (Efluente do reator UASB) e 4 (Efluente final).

Os resultados apresentados na figura 18 representam os valores de C_{PT} e C_{PS} no efluente bruto, efluente do equalizador, efluente do reator UASB e efluente final (pontos 1, 2, 3 e 4 da figura 9). Os valores do efluente bruto (ponto 1) estão abaixo dos valores apresentados na tabela 2 (LIMA, 2003). As eficiências de remoção em todo o processo foram de 15,0 % para o fósforo total e 1,9 % para o fósforo solúvel. A remoção de fósforo solúvel, ainda que pequena, deve-se ao descarte de biomassa aeróbia e a diferença entre as duas eficiências deve-se à provável sedimentação de sólidos suspensos contendo fósforo. Os residuais no efluente final não atendem o padrão da legislação para este parâmetro que é 1,0 mg/L de fósforo (RIO GRANDE DO SUL, 1989).

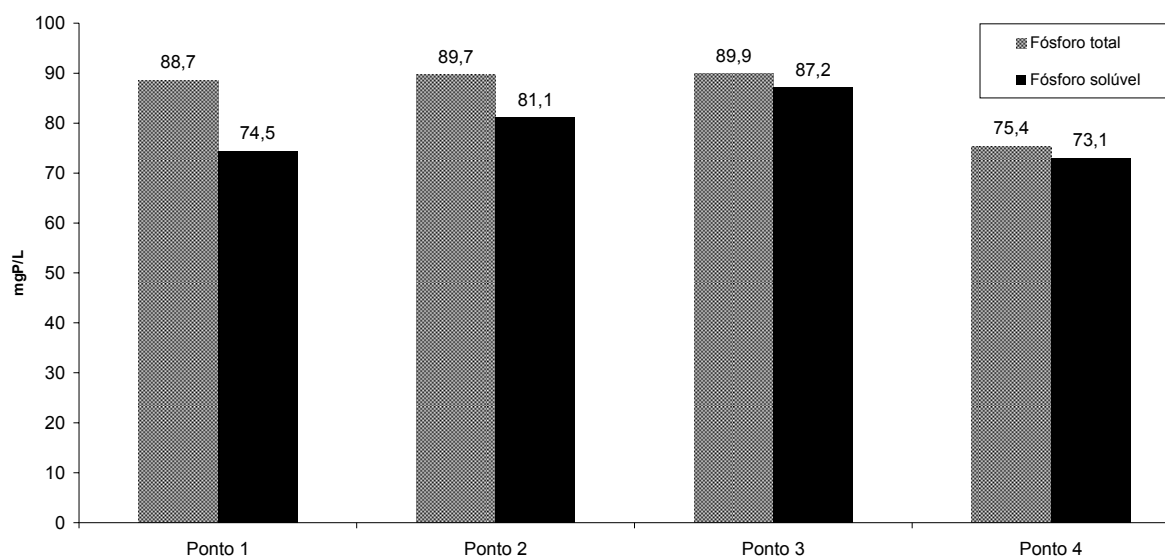


FIGURA 18 Concentração de P total e P solúvel nos pontos 1 (Efluente bruto), 2 (Efluente do equalizador), 3 (Efluente do reator UASB) e 4 (Efluente final).

Os resultados apresentados na tabela 5 mostram as relações entre as expressões de carbono orgânico e o fósforo total. As relações DBO/P, DQO total/P e AGV/P dos pontos 1 e 2 (figura 9) apresentam valores superiores aos da descarga do UASB e do efluente final (figura 9, pontos 3 e 4). Os valores da relação DBO/P próximos a 20 e DQO/P próximos a 40 favorecem a utilização de SBERF (REDDY, 1998; SCHULER & JENKINS, 2003). A presença de compostos orgânicos facilmente degradáveis como os AGV aumenta as velocidades de reação, o que favorece a estocagem de compostos orgânicos pelas bactérias poli-P, com a respectiva liberação de ortofosfatos na fase anaeróbia (REDDY, 1998; CHEN et al., 2005a; CHEN et al., 2005b). Os maiores valores das relações DBO/P, DQO/P e AGV/P nos pontos iniciais da estação indicam uma possibilidade maior de utilização de um SBERF com estes efluentes.

TABELA 5: Relações DBO/P, DQO total/P e AGV/P nas etapas da ETE de uma indústria de parboilização de arroz.

	Efluente Bruto	Equalizador	Descarga UASB	Efluente Final
Relação DBO/P	21,6	18,2	0,6	0,1
Relação DQO/P	38,6	36,5	5,7	1,6
Relação AGV/P	9,4	10,3	2,3	1,8

2.4.2 Experimento 1. Precipitação Química

2.4.2.1 Tratamento 1a. Óxido de cálcio

Os resultados apresentados na figura 19 representam os valores das concentrações de fósforo total (P_T) e solúvel (P_S) iniciais e finais no sobrenadante da sedimentação do precipitado com óxido de cálcio. Os valores médios de C_{PT} e C_{PS} iniciais foram 87,3 mg/L e 84,0 mg/L respectivamente. As concentrações de CaO acima de 1 000 mg/L propiciam residuais de P_S menores que 1,0 mg/L. O menor valor de P_S após a precipitação, de 0,19 mg/L, foi obtido com uma dosagem de 1 250 mg/L de CaO.

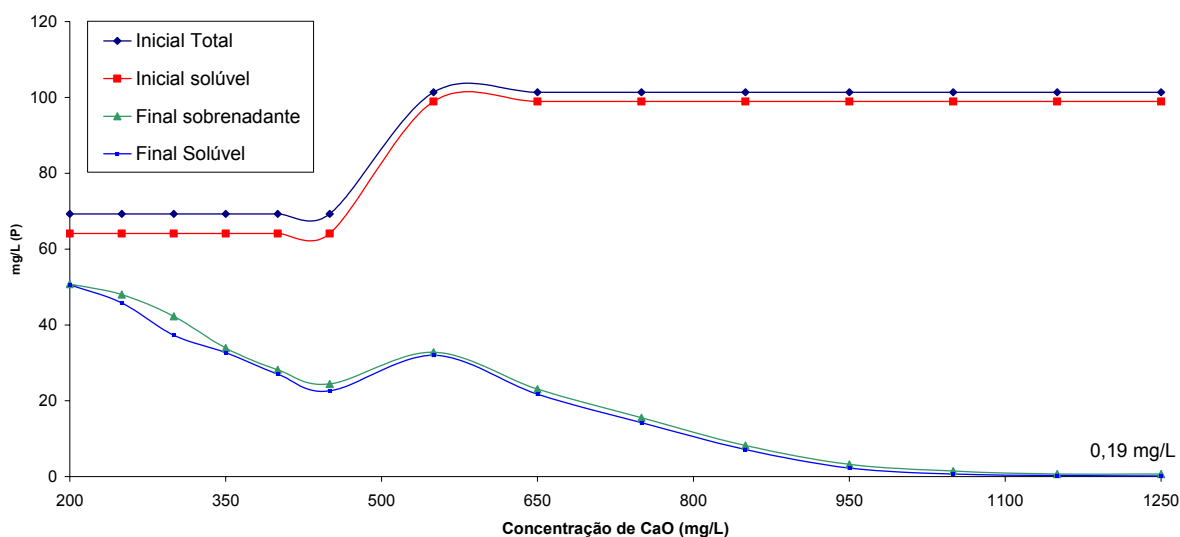


FIGURA 19 Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de CaO.

Os valores finais aproximados de C_{PT} e C_{PS} indicam que o processo de sedimentação aconteceu de forma correta.

Os valores apresentados na figura 20 representam a eficiência de remoção de P_S (equação 9) em função da concentração de precipitante (CaO) adicionado (tratamento 1a).

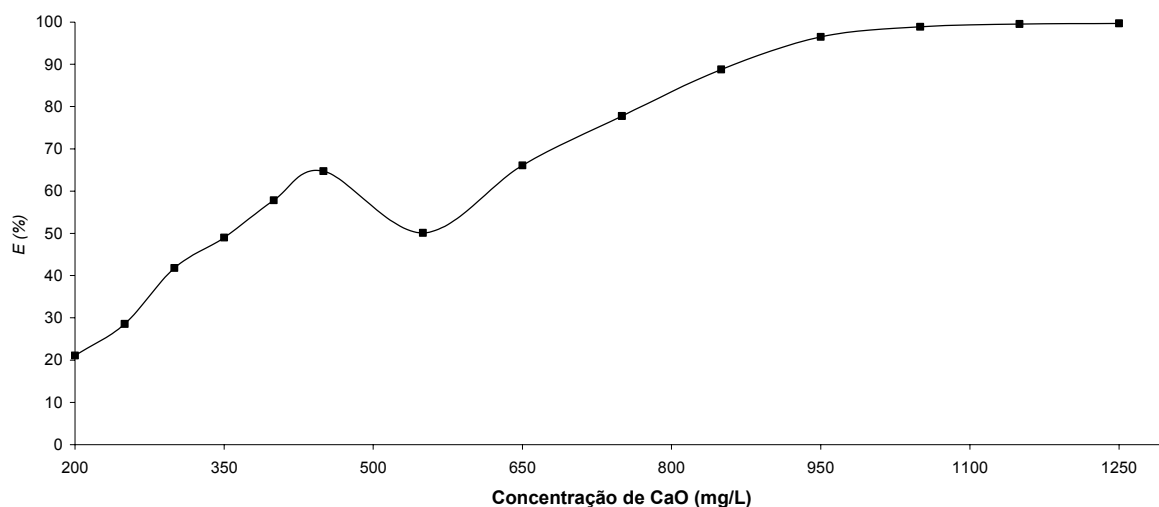


FIGURA 20 Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de CaO.

A maior eficiência de remoção (E), de 99,7 %, foi obtida com uma concentração de CaO de 1 250 mg/L.

O valor da relação fósforo removido/precipitante adicionado (R) foi em média de 0,095 g/g (equação 10). O maior valor de R , de 0,122 g/g foi obtido com uma concentração de 550 mg/L de CaO (figura 21).

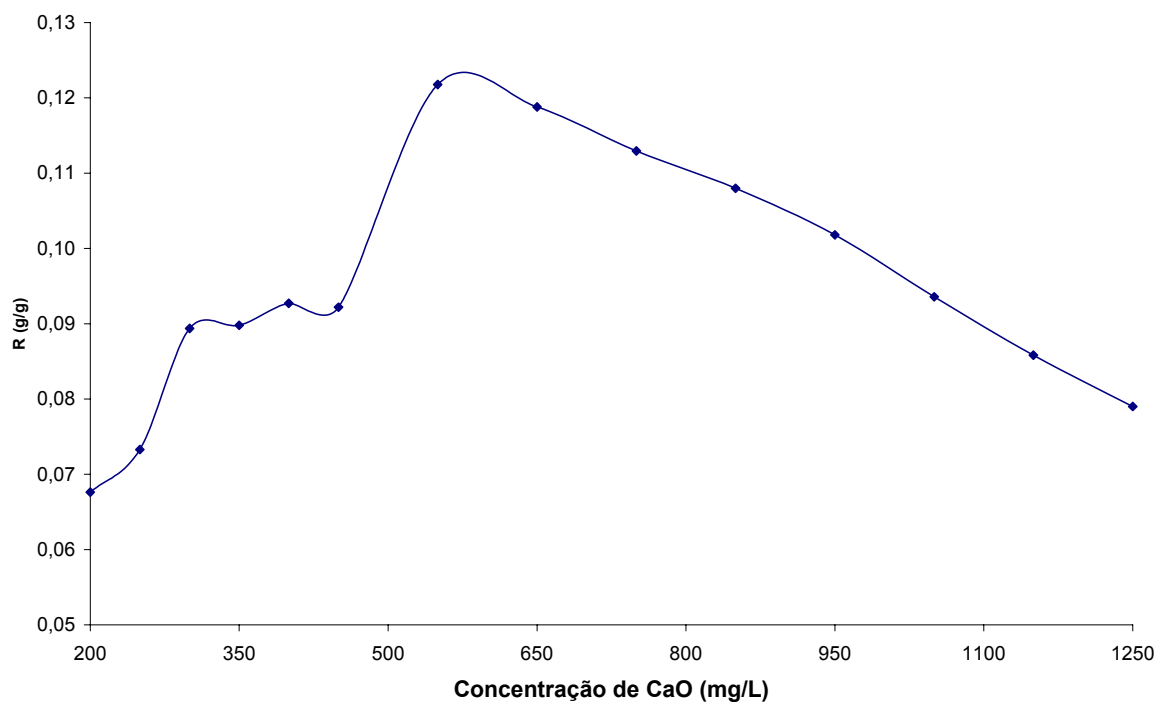


FIGURA 21 Relação massa de fósforo solúvel removido/ massa de precipitante adicionado em função da concentração de CaO.

O maior valor da relação fósforo removido/precipitante adicionado obtido com 550 mg/L de CaO decorre da baixa solubilidade do CaO o que faz com que parte do cálcio adicionado não esteja disponível para reagir. A concentração de CaO próxima de 550 mg/L proporciona um melhor aproveitamento do reagente precipitante adicionado.

2.4.2.2 Tratamento 1b. Cloreto de cálcio

Os resultados apresentados na figura 22 representam os valores das concentrações de fósforo total (P_T) e solúvel (P_S) iniciais e finais no sobrenadante da sedimentação do precipitado com cloreto de cálcio. Os valores médios de C_{PT} e C_{PS} iniciais foram 87,5 mg/L e 84,0 mg/L respectivamente. O menor valor de C_{PS} após a precipitação, de 6,4 mg/L, foi alcançada com uma concentração de 1 250 mg/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

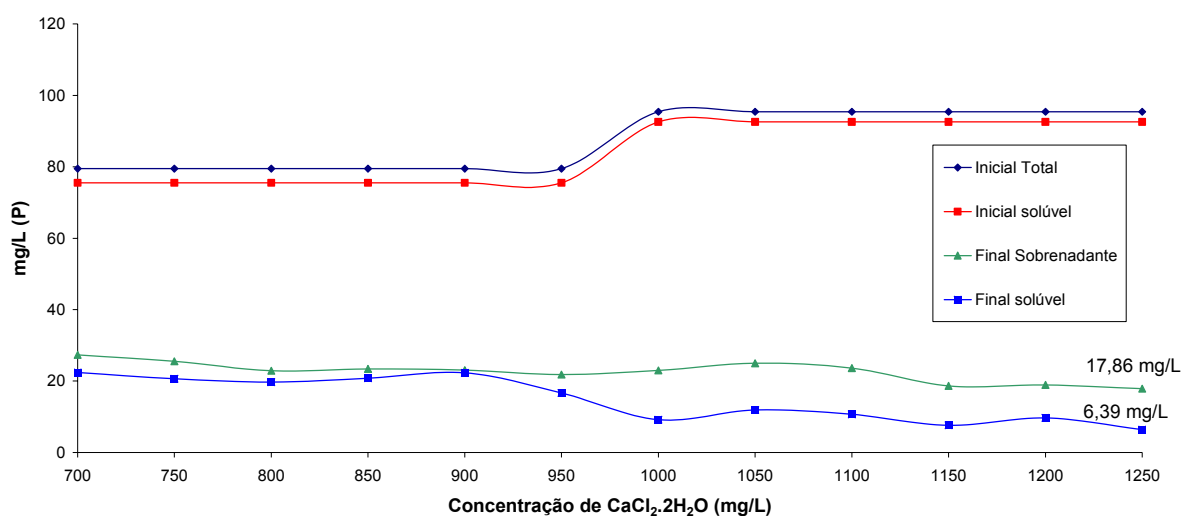


FIGURA 22 Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A diferença entre os valores finais de C_{PT} e C_{PS} indicam que o precipitado formado não sedimentou adequadamente, necessitando a adição de um auxiliar de floculação ou a utilização de um processo mais eficiente para remoção de sólidos em suspensão, como a filtração.

Os resultados apresentados na figura 23 representam a eficiência de remoção de fósforo solúvel (equação 9) em função da concentração de precipitante ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adicionado (tratamento 1b).

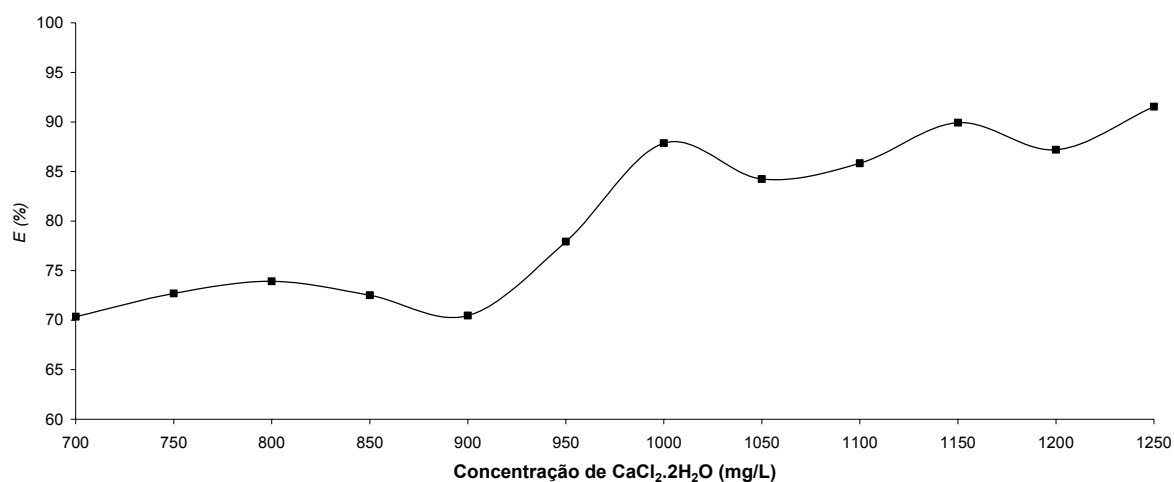


FIGURA 23 Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A maior eficiência de remoção (E), de 91,5 %, foi obtida com uma concentração de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 1 250 mg/L.

O valor de R foi em média de 0,071 g/g (equação 10). O maior valor de R, de 0,083 g/g, foi obtido com uma concentração de 1 000 mg/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 24).

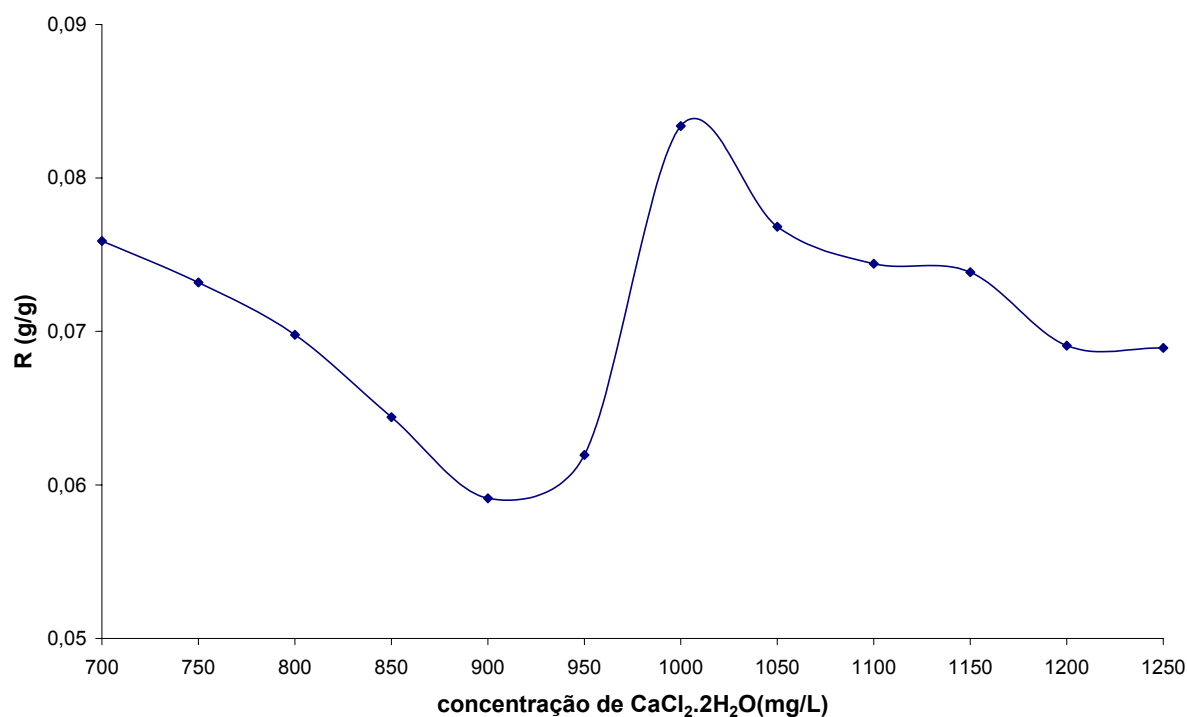


FIGURA 24 Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado em função da concentração de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O maior valor de R obtido com 1 000 mg/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ indica que nessa concentração há um melhor aproveitamento do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adicionado. O maior valor de R alcançado comparado com o CaO utilizado no experimento 1a explica-se pela maior solubilidade do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.4.2.3 Tratamento 1c. Cloreto férrico

Os resultados apresentados na figura 25 representam as concentrações de P_T e P_S iniciais e finais no sobrenadante da sedimentação do precipitado com cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Os valores médios de C_{PT} e C_{PS} iniciais foram 82,4 mg/L e 78,3 mg/L respectivamente. O menor valor de C_{PS} após a precipitação, de 1,8 mg/L, foi obtido com uma concentração de 1 000 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

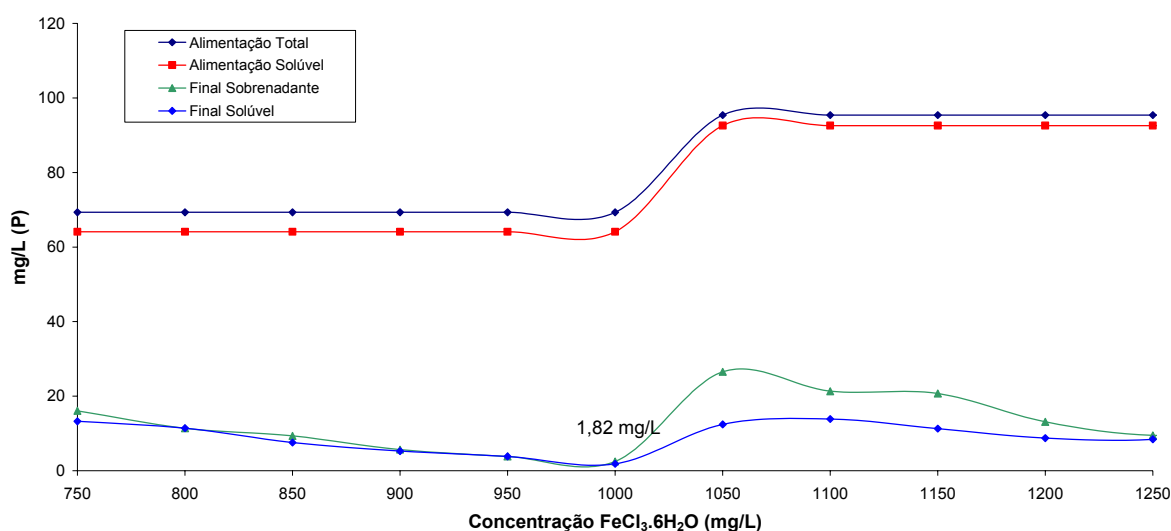


FIGURA 25 Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A proximidade dos valores finais de C_{PT} e C_{PS} para a concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionado de 1 000 mg/L indicam que o precipitado formado sedimentou adequadamente. Com o aumento da concentração esses valores se afastam indicando uma provável maior estabilidade da dispersão coloidal pela inversão da carga. Para concentrações mais elevadas há uma tendência à nova aproximação dos valores finais de C_{PT} e C_{PS} .

Os resultados apresentados na figura 26 representam a eficiência de remoção de fósforo solúvel (equação 9) em função da concentração de precipitante

($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) adicionado. A maior eficiência de remoção obtida foi de 97,2 % para uma concentração de 1 000 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionado.

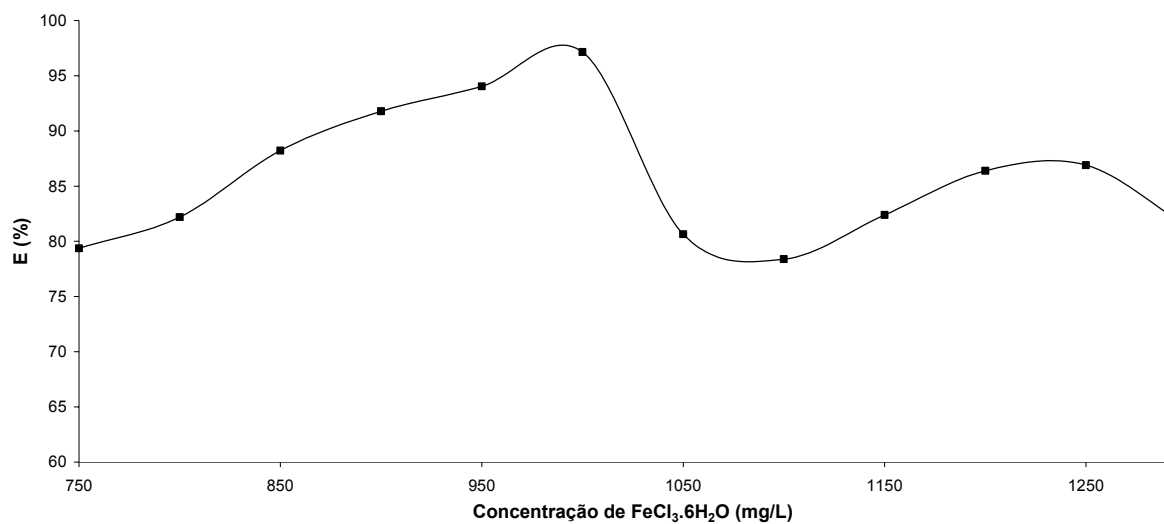


FIGURA 26 Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O valor de R foi em média de 0,067 g/g (equação 10). O maior valor de R, de 0,076 g/g, foi obtido com uma concentração de 1 050 mg/L de FeCl_3 (figura 27).

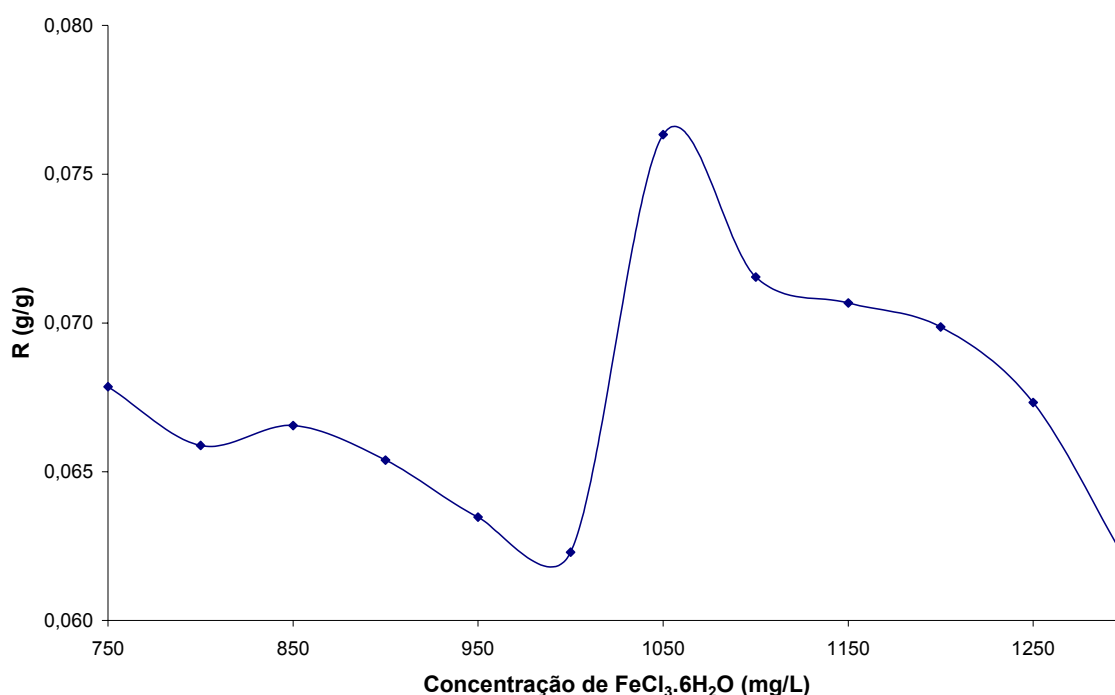


FIGURA 27 Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado em função da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O maior valor de R obtido com 1 050 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indica que nessa concentração há um melhor aproveitamento do precipitante adicionado. A maior solubilidade dos sais de ferro (III) comparada aos reagentes de cálcio utilizados nos experimentos 1a e 1b explica o valor máximo de R obtido com concentração superior.

2.4.2.4 Tratamento 1d. Sulfato de alumínio

Os resultados apresentados na figura 28 representam os valores de C_{PT} e C_{PS} iniciais e finais no sobrenadante da sedimentação do precipitado com sulfato de alumínio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$. Os valores médios de C_{PT} e C_{PS} iniciais foram 87,4 mg/L e 84,0 mg/L respectivamente. O menor valor de C_{PS} após a precipitação, de 1,40 mg/L, foi obtido com uma concentração de 1 550 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

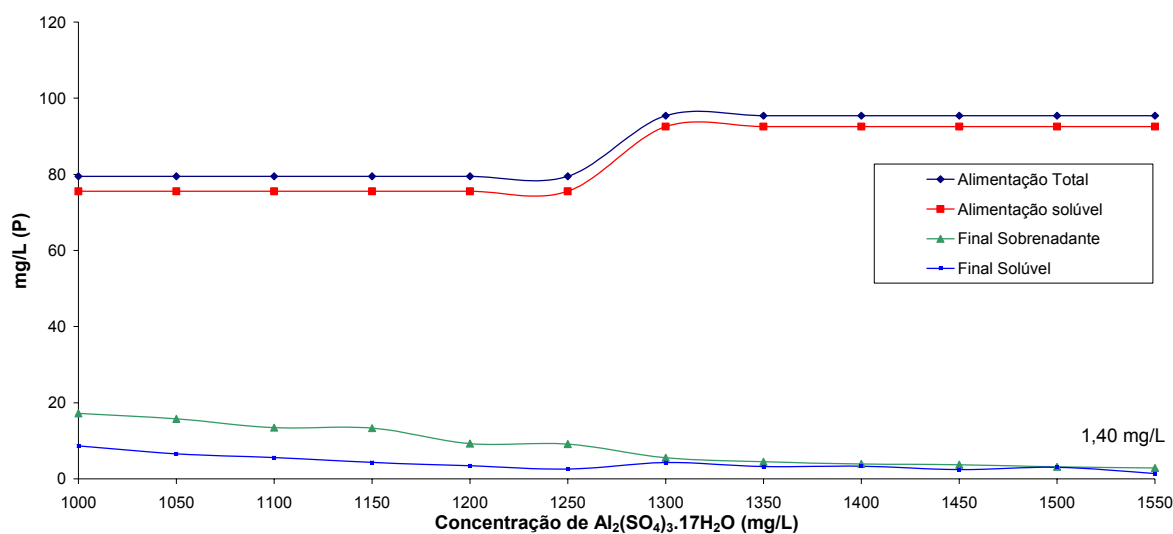


FIGURA 28 Concentração de fósforo inicial (total e solúvel) e final (sobrenadante e solúvel) em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Os resultados apresentados na figura 29 representam a eficiência de remoção de fósforo solúvel (equação 9) em função da concentração de precipitante $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$ adicionado.

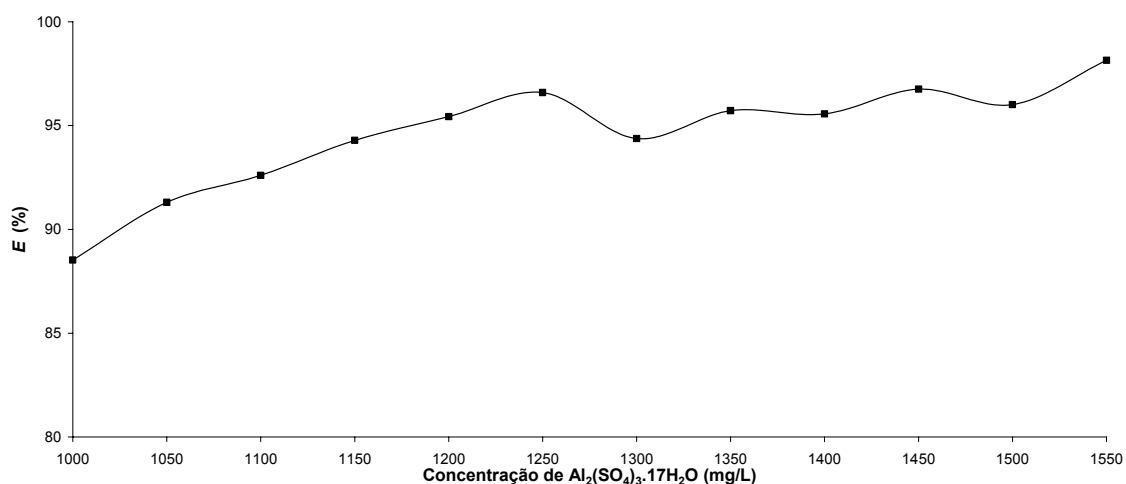


FIGURA 29 Eficiência de remoção de fósforo solúvel em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

A maior eficiência de remoção (E), de 98,2 %, foi obtida com uma concentração de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$ de 1 550 mg/L.

O valor de R foi em média de 0,063 g/g (equação 10). O maior valor de R, de 0,068 g/g, foi obtido com uma concentração de 1 300 mg/L de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$ (figura 30).

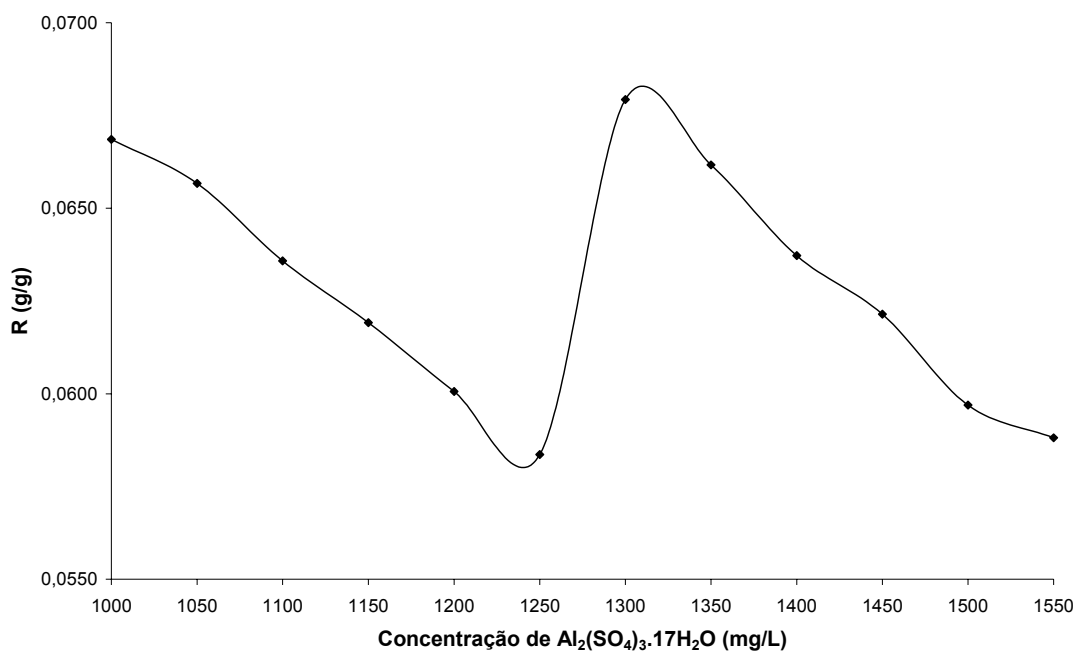


FIGURA 30 Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

O maior valor de R obtido com 1 300 mg/L de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$ indica que nessa concentração há um melhor aproveitamento do precipitante adicionado.

Os valores médios e máximos de R (equação 10) para os quatro precipitantes testados aparecem na figura 31.

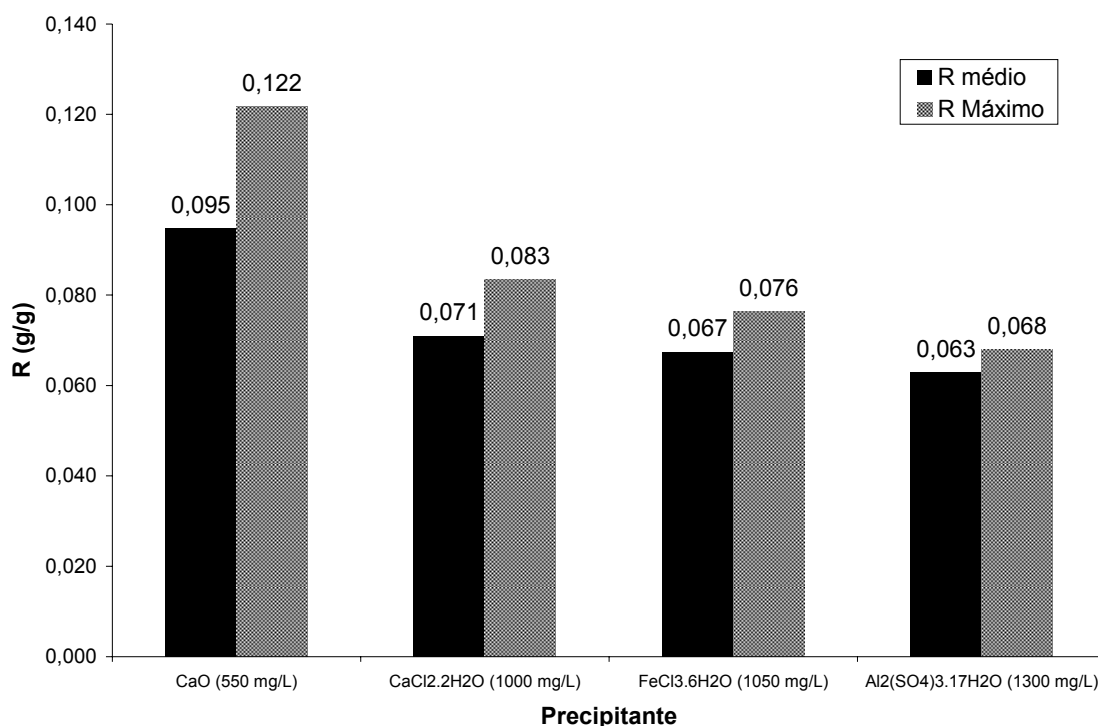
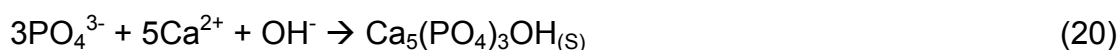


FIGURA 31 Relação massa de fósforo solúvel removido/massa de precipitante adicionado para o CaO, CaCl₂.2H₂O, FeCl₃.6H₂O e Al₂(SO₄)₃.17H₂O. O R máximo foi obtido com as concentrações entre parênteses.

O maior valor de R médio e máximo obtido para o óxido de cálcio indica uma menor massa deste precipitante necessária para uma dada massa de fósforo removida, além disso é o reagente de menor custo unitário entre os reagentes testados. A estequiometria da reação para a remoção química de fósforo com fontes de Ca é apresentada na equação 20 (SANTOS, 2003).



O excesso a ser utilizado na precipitação com CaO para se obter a máxima utilização do Ca^{+2} como agente precipitante, considerando-se que com a concentração de 550 mg/L de CaO foi obtida a maior relação R (0,122 g/g) e que a concentração inicial era de 101,4 mg/L de P, é de 84,6 % sobre o valor estequiométrico.

Utilizando-se somente a precipitação química para atingir C_P menores que 1,0 mg/L, dentro da legislação (RIO GRANDE DO SUL, 1989), deverá ser utilizado um excesso de CaO de 252,4 %.

Os compostos formados possuem uma variação de solubilidade em função do pH (Figura 4), sendo essencial o controle dessa característica para ter resultado na precipitação química (LIMA, 2003). O ajuste do pH para valores elevados (superiores a 9,0) garante a eficiência máxima do processo de precipitação com o CaO.

2.4.3 Absorção biológica

2.4.3.1 Experimento 2. Efeito do número de fases e da adição de ácido acético

O balanço de massa (equação 13) do experimento 2, tratamento 2a mostra que a massa de fósforo (equação 12) absorvida pela biomassa e descartada ($m_{P.p.d}$) foi de 32,0 mg para uma alimentação ($m_{P.t.a}$) de 189,3 mg de fósforo. Para o tratamento 2b, a $m_{P.p.d}$ foi de 21,2 mg para $m_{P.t.a} = 221,2$ mg (figura 32).

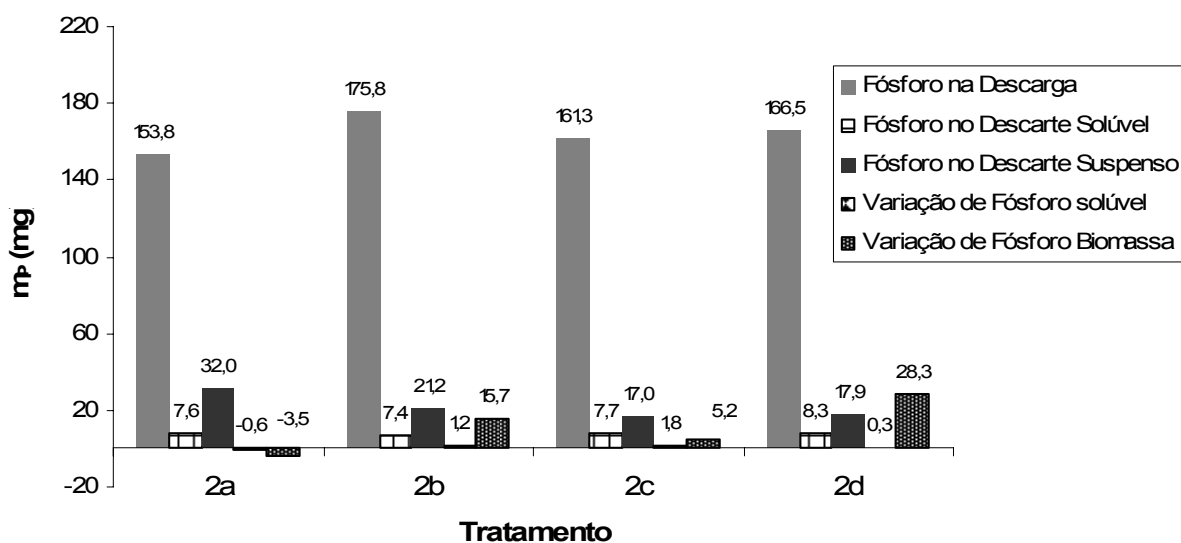


FIGURA 32 Balanço de massa do RBS tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias sem HAc(2a) e com HAc (2b) e uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia sem HAc (2c) e com a adição de HAc (2d).

O balanço de massa para o tratamento 2c mostra que a $m_{P.p.d}$ foi de 17,0 mg para $m_{P.t.a}$ de 192,9 mg, para o tratamento 2d a $m_{P.p.d}$ foi de 17,9 mg para $m_{P.t.a}$ de 221,2 mg (figura 32).

TABELA 6: Valores de Eficiência de remoção (E_B), taxa de utilização (τ_u) e quantidade máxima de remoção ($m_{P,p.máx}$) do experimento tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias sem HAc (2a) e com HAc (2b) e uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia sem HAc (2c) e com a adição de HAc (2d)

Tratamento	E_B (%)	τ_u (%)	$m_{P,p.máx}$ (mg)	$E_{máx}$ (%)
2 ^a	16,9	112,3	28,5	15,1
2b	9,6	57,4	36,9	16,7
2c	8,8	76,7	22,1	11,5
2d	8,1	38,7	46,1	20,9

O valor negativo de -3,5 mg da variação de fósforo na biomassa (Δm_{Pb}) e a taxa de utilização (τ_u) de 112,3 % (tabela 6) para o tratamento 2a, indicam que um incremento de descarte de biomassa não resultaria em aumento da remoção de fósforo. Os valores positivos de Δm_{Pb} indicam que um maior descarte de lodo (diminuição do TDS) poderia aumentar o fósforo removido (figura 32). O tratamento 2d, apesar da menor eficiência (E_B), tem o maior $m_{P,p.máx}$ e $E_{máx}$ do experimento (tabela 6). O tratamento 2d tem a maior possibilidade de aumento da eficiência pelo incremento do descarte de biomassa, podendo atingir uma eficiência de 20,9 %. A menor taxa de utilização do tratamento 2d permite aumentar a remoção de P através do aumento do descarte sem desestabilizar o sistema biológico. As fases iniciais dos tratamentos 2a e 2b com maior número de fases podem favorecer a nitrificação prejudicando a seletividade para o crescimento das bactérias acumuladoras de polifosfato. A diminuição da concentração de substratos orgânicos nas fases finais dos tratamentos 2a e 2b dificulta a absorção de polifosfatos pelos OAP o que pode explicar a maior $E_{máx}$ do tratamento 2d com duas fases de operação.

2.4.3.2 Experimento 3. Efeito do tempo de reação

O balanço de massa do experimento 3 para uma $m_{P,t.a}$ de 162,9 mg, para o tratamento 3a a $m_{P,p.d}$ foi de 3,4 mg, para o tratamento 3b, foi de 9,2 mg e para o tratamento 3c, foi de 7,2 mg (figura 33).

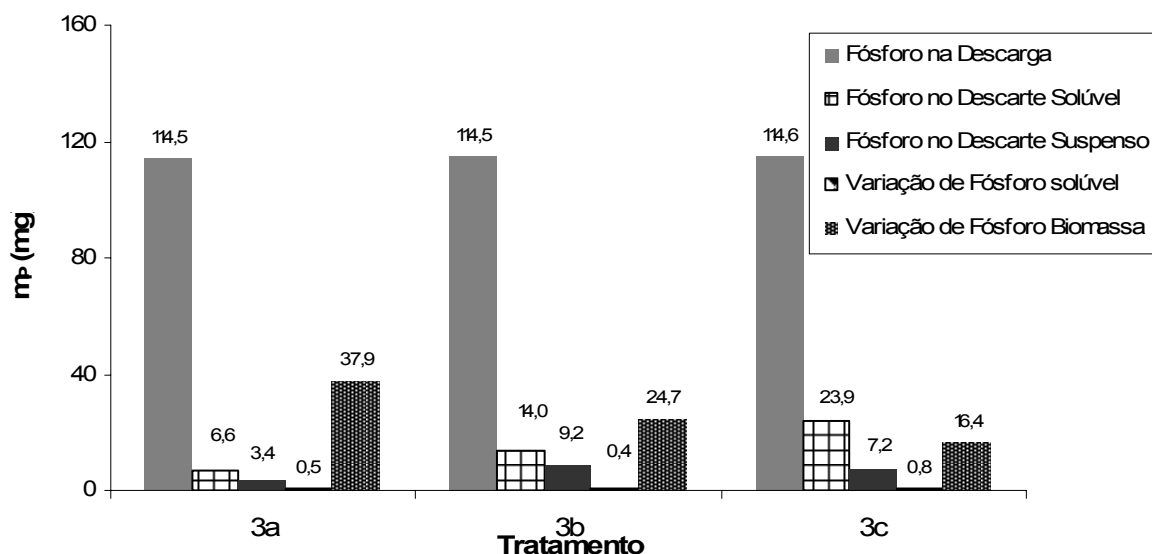


FIGURA 33 Balanço de massa do RBS tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com a adição de HAc com tempo de reação de 1 d (3a), 2 d (3b) e 3 d (3c) .

O tratamento 3a, de menor eficiência (E_B), tem o maior $m_{P.p.máx}$, maior $E_{máx}$ de 25,4 % e menor τ_u de 8,3 % do experimento (tabela 7). O tratamento 3a, com 1 d de tempo de reação, pela sua baixa taxa de utilização, tem a maior possibilidade de aumento da eficiência pelo incremento do descarte de biomassa. A fração de substrato que as bactérias poli-P conseguem obter na zona anaeróbia vai diminuindo com o aumento do tempo de reação (REDDY, 1998). A fração de bactérias poli-P resultará menor com o aumento do tempo de reação o que explica o maior $m_{P.p.máx}$ do experimento para o tempo de reação de 1 d.

TABELA 7: Valores de Eficiência de remoção (E_B), taxa de utilização (τ_u) e quantidade máxima de remoção ($m_{P,p.máx}$) do experimento tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização, com TDS = 25 d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com HAC para $t_R = 1$ d (tratamento 3a), para $t_R = 2$ d (tratamento 3b) e para $t_R = 3$ d (tratamento 3c)

Tratamento	E_B (%)	τ_u (%)	$m_{P,p.máx}$ (mg)	$E_{máx}$ (%)
3 ^a	2,1	8,3	41,3	25,4
3b	5,6	27,1	33,9	20,8
3c	4,4	30,6	23,6	14,5

2.4.3.3 Experimento 4. Efeito do tempo de retenção de sólidos

O balanço de massa do experimento 4, mostra que para $m_{P,t.a}$ de 229,9 mg, $m_{P,p.d}$ foi de 1,4 mg para o tratamento 4a e de 3,4 mg para o tratamento 4b. Para uma $m_{P,t.a}$ de 168,6 mg a $m_{P,p.d}$ foi de 9,9 mg para o tratamento 4c e foi de 11,5 mg para o tratamento 4d (figura 34).

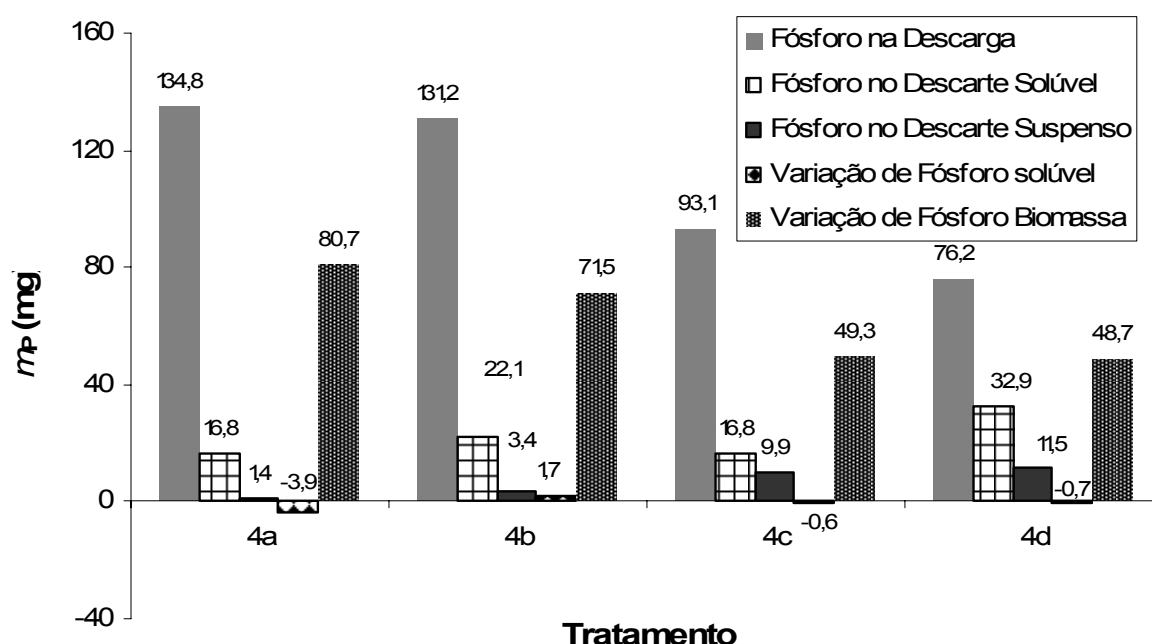


FIGURA 34 Balanço de massa do RBS tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz, com $t_R = 1$ d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com a adição de HAC com tempo de retenção de sólidos (TDS) de 25 d (4a), 15 d (4b), 10 d (4c) e 5 d (4d).

Os valores de $m_{P,p.máx}$, mostram que um descarte maior de lodo poderá aumentar a remoção de fósforo para os quatro tratamentos (tabela 8). O valor

crecente da taxa de utilização (τ_u) com a diminuição do TDS, indica que para menores TDS é possível remover uma parcela maior do fósforo particulado.

TABELA 8: Valores de Eficiência de remoção (E_B), taxa de utilização (τ_u) e quantidade máxima de remoção ($m_{P,p,máx}$) do experimento tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização, com $t_R = 1$ d e operando com três fases anaeróbias e três fases aeróbias com HAc para TDS = 25 d (tratamento 4a), TDS = 15 d (tratamento 4b), TDS = 10 d (tratamento 4c) e TDS = 5 d (tratamento 4d)

Tratamento	E_B (%)	τ_u (%)	$m_{P,p,máx}$ (mg)	$E_{máx}$ (%)
4 ^a	0,6	1,7	82,1	35,7
4b	1,5	4,5	74,9	32,6
4c	5,9	16,8	59,2	35,1
4d	6,8	19,1	60,1	35,7

Os valores da $E_{máx}$ são semelhantes para os quatro tratamentos o que é esperado visto que os tratamentos consistem das mesmas condições mudando somente o TDS.

A diminuição do TDS mostra um aumento de eficiência do processo. Este aumento não é proporcional à diminuição do TDS, provavelmente devido a que os sistemas com menor idade do lodo têm uma menor fração de organismos poli-P. Isto pode ser explicado pelo fato da taxa de decaimento dos organismos Poli-P ser muito menor do que as outras bactérias heterotróficas comuns aos sistemas aeróbios (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). O fósforo pode ser acumulado na biomassa de duas formas: pelo crescimento da biomassa; pelo aumento do teor de fósforo estocado pelos microrganismos. O fósforo acumulado por crescimento pode ser removido pelo aumento do volume descartado (diminuição do TDS). O fósforo acumulado na biomassa devido ao aumento da fração de bactérias poli-P nos SSV tem a remoção limitada à estabilidade do sistema (REDDY, 1998).

2.4.3.4 Experimento 5. Efeito das características do efluente

O balanço de massa do experimento 5 (figura 35), mostra que para uma $m_{P,t,a}$ de 216,5 mg, $m_{P,p,d}$ foi de 23,6 mg para o tratamento 5a. No tratamento 5b, para uma $m_{P,t,a}$ de 94,3 mg a $m_{P,p,d}$ foi de 6,6 mg. No tratamento 5c, para uma $m_{P,t,a}$ de 54,2 mg a $m_{P,p,d}$ foi de 10,1 mg. No tratamento 5d, para uma $m_{P,t,a}$ de 75,2 mg a

$m_{P,p,d}$ foi de 10,1 mg. No tratamento 5e, para uma $m_{P,t,a}$ de 43,3 mg a $m_{P,p,d}$ foi de 15,4 mg. No tratamento 5f, para uma $m_{P,t,a}$ de 228,3 mg a $m_{P,p,d}$ foi de 7,7 mg.

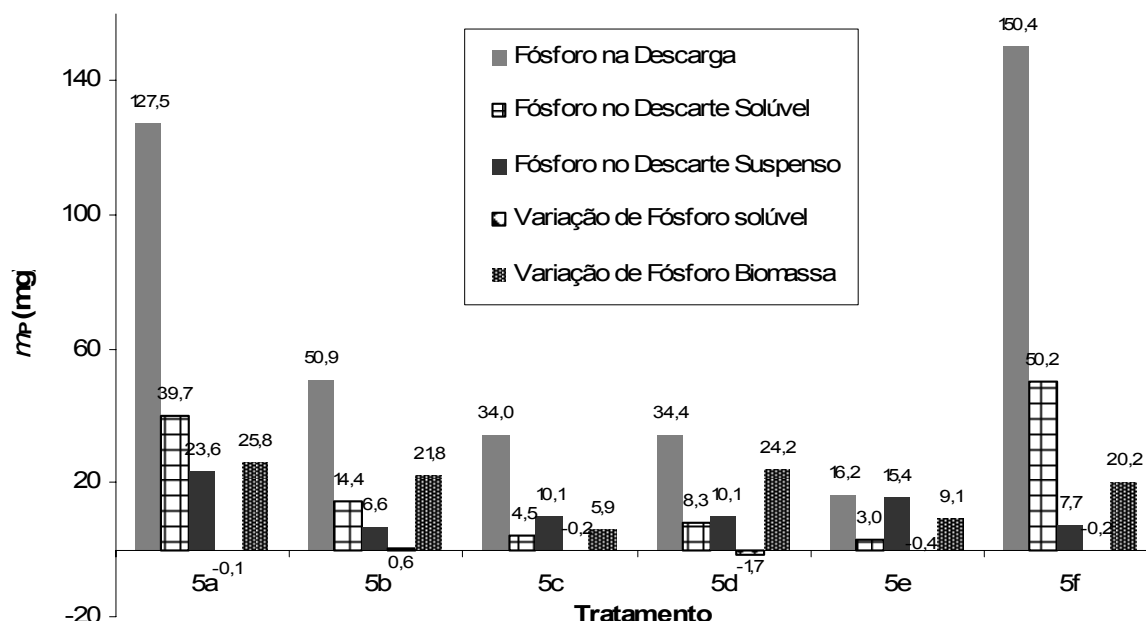


FIGURA 35 Balanço de massa do RBS operando com TDS = 5 d, t_R = 7 h com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).

Os valores crescentes de $E_{máx}$ com o aumento da relação DQO/P (figura 36) para o efluente do reator UASB (tratamentos 5a, 5b, 5c, 5d e 5e) mostram que para maiores relações DQO/P dentro da faixa considerada pode-se obter maiores eficiências de remoção. Entretanto, para o efluente do equalizador (tratamento 5f) com a maior relação DQO/P do experimento, a $E_{máx}$ é bastante reduzida. Este comportamento denota que a natureza dos compostos orgânicos constituintes da DQO influenciam na eficiência do processo. A presença em maior quantidade de compostos orgânicos de cadeia mais curta como o acetato, característicos da etapa preliminar à metanização pode favorecer o desenvolvimento de organismos indesejáveis como os OAG. Este fato explica a maior eficiência de remoção (E_B) e a maior eficiência máxima ($E_{máx}$) obtidas com o efluente do reator UASB (Figura 9, ponto 3) se comparadas ao efluente do equalizador (Figura 9, ponto 2) mesmo com relação DQO/P mais elevada. A restrição da $E_{máx}$ a 56,5 % parece estar vinculada à limitação de substrato do sistema.

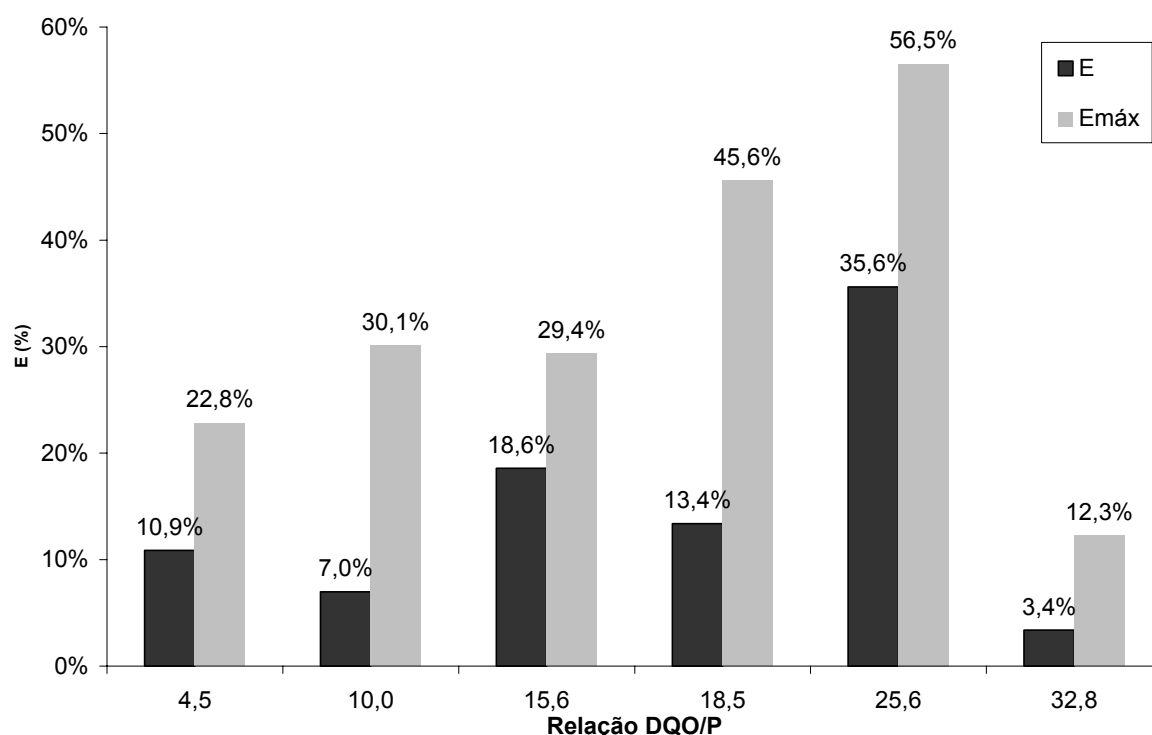


FIGURA 36 Eficiência de remoção (E_B) e eficiência máxima de remoção ($E_{m\acute{a}x}$) em função da relação DQO/P no RBS tratando o efluente de uma indústria de parboilização de arroz, com TDS = 5 d, t_R = 7 h e operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia.

Os maiores valores da taxa de utilização (τ_U - tabela 9) foram obtidos com as relações DQO/P 15,6 e 25,6 (tratamentos 5c e 5e).

TABELA 9: Valores de taxa de utilização (τ_U) do experimento operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).

Tratamento	τ_U (%)
5a	47,7
5b	23,2
5c	63,2
5d	29,4
5e	63,0
5f	27,7

Os valores das concentrações de P solúvel na alimentação e descarga do RBS para o experimento 5 estão apresentados na figura 37. A variabilidade da

concentração na alimentação deve-se às características do efluente ao longo do ano em função das diversas fases de maturação do arroz processado.

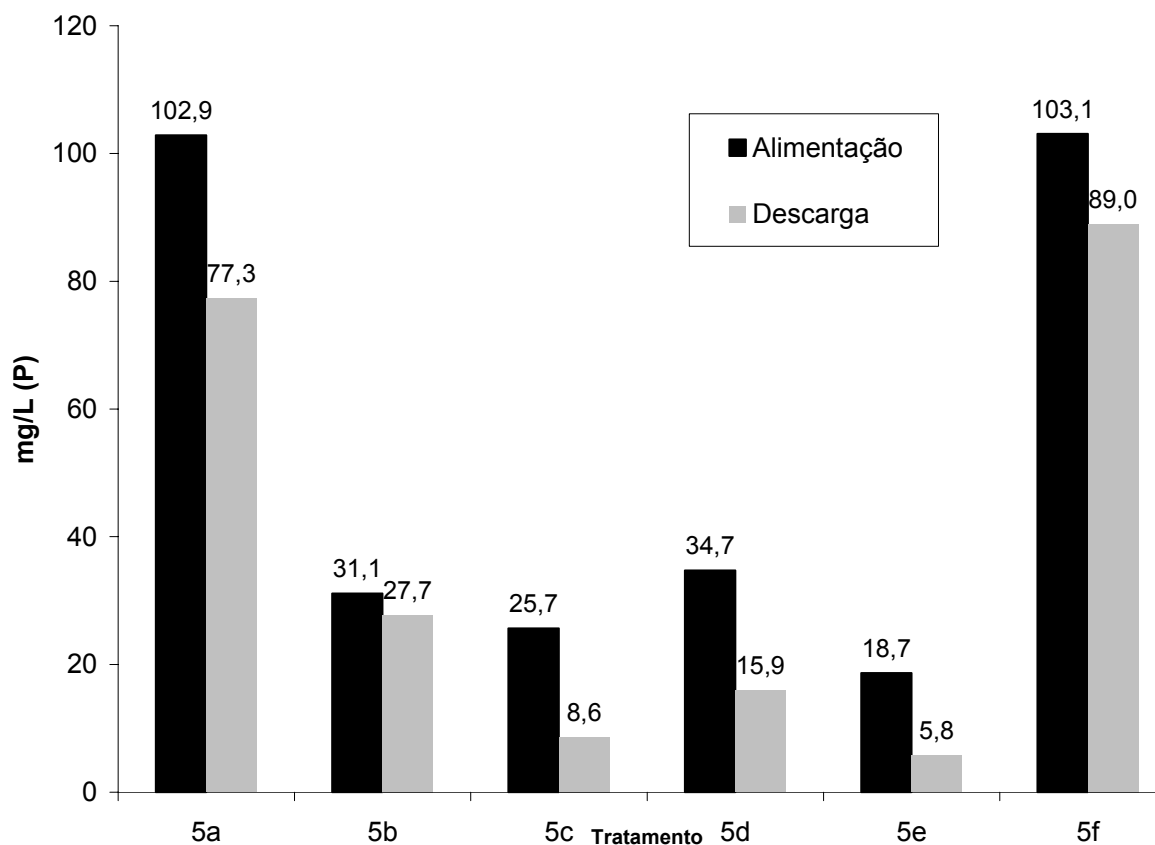


FIGURA 37 Concentração de P solúvel na alimentação e na descarga no RBS operando com TDS = 5 d, t_R = 7 h com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).

2.4.3.4.1 Dosagem de CaO

A concentração de CaO adicionado nos tratamentos 5b, 5c, 5d e 5e aparece na tabela 10.

TABELA 10: Concentrações de DQO total, CaO adicionado e fósforo solúvel (P_s) removido do experimento operando com uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia tratando o efluente do reator UASB de uma indústria de parboilização de arroz com relação DQO/P de 4,5 e AGV/P de 1,9 (5a), o efluente do reator UASB precipitado com CaO com relação DQO/P e AGV/P de 10,0 e 3,6 (5b), 15,6 e 2,6 (5c), 18,5 e 1,7 (5d), 25,6 e 6,6 (5e) e o efluente do equalizador com relação DQO/P e AGV/P de 32,8 e 8,3 (5f).

Tratamento	DQO total (mg/L)	CaO adicionado(mg/L)	P_s Removido (mg/L)
5b	469,4	556,8	71,8
5c	422,6	813,6	77,2
5d	696,3	792,9	68,2
5e	553,8	886,1	84,2

Os valores de R (equação 10) foram de 0,1289 g/g para o tratamento 5b, 0,0949 g/g para o tratamento 5c, 0,0860 g/g para o tratamento 5d e 0,0950 g/g para o tratamento 5e. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos no experimento 1 (figura 21).

A concentração de CaO a ser adicionado para pré-precipitação ao sistema biológico deverá ser calculada de acordo com a equação 11. O valor de R médio para o CaO encontrado no experimento 1, de 0,095 e a relação DQO/P determinada no experimento 5 são substituídos na equação 11 que fica (equação 21):

$$D_{CaO} = \left(C_{PS,a} - \frac{C_{DQO,a}}{25,6} \right) X \frac{1}{0,095} \text{ (mg CaO/L)} \quad (21)$$

Sendo:

$C_{PS,a}$ = Concentração de fósforo solúvel na alimentação do processo biológico (mg/L)

$C_{DQO,a}$ = Concentração de DQO total na alimentação do processo biológico (mg/L)

3 CONCLUSÃO

As eficiências de remoção do processo de tratamento industrial foram de 99,6 % expressa em DBO, 96,5 % expressa em DQO total, 96,9 % expressa em DQO solúvel e 91,4 % para o NTK.

As eficiências de remoção de fósforo no processo industrial foram de 15,0 % para o P total e 1,9 % para o P solúvel. Os residuais não atendem o padrão da legislação.

O menor valor de P solúvel após a precipitação, foi de 0,19 mg/L para uma concentração de 1 250 mg/L de CaO.

O maior valor da relação fósforo removido/precipitante adicionado médio e máximo obtida para o óxido de cálcio indica uma menor massa deste precipitante necessária para uma dada massa de fósforo removida. É o reagente de menor custo unitário entre os reagentes testados.

A precipitação com 252,4 % de CaO em excesso propicia o atendimento da legislação utilizando-se somente a precipitação química.

O cálculo da eficiência de sistemas biológicos estimulados para remoção de fósforo deve ser feito pela relação entre a massa de fósforo suspenso descartada e a massa total de fósforo alimentada.

O processo operando com o efluente do reator UASB precipitado para uma relação DQO/P de 25,6 com um ciclo constituído de uma fase anaeróbia de 2 h e uma fase aeróbia de 5 h e TDS de 5 dias, teve a maior E_B de 35,6 % e $E_{máx}$, de 56,5 %.

A remoção biológica de fósforo do efluente do reator UASB tem a sua eficiência otimizada através da pré-precipitação química utilizando CaO.

A remoção biológica de fósforo do efluente da parboilização de arroz deve ser complementada através de um processo de pós-precipitação química com CaO.

REFERÊNCIAS

AMATO, G. W.; CARVALHO, J. L. V.; SILVEIRA, F°, S. **Arroz Parboilizado: Tecnologia Limpa, produto nobre**. Porto Alegre: Ricardo Lenz, 2002. 240 p.

AMATO G. W.; ELIAS M. C. **A parboilização do arroz**. Porto Alegre: Ricardo Lenz, 2005. 160 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 th. Washington: Public Health Assoc., 1998. ISBN 0-87553-235-7.

ANCHENG L.; JUN ZHU; NDEGWA, P. M. Influence of Anaerobic Pre-conditioning on Phosphorus Removal in Swine Manure by Aeration. **Water, Air and Soil Pollution**, [Amsterdam], v. 140, n. 1, p. 219-230, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ARROZ PARBOILIZADO. Dados Estatísticos no Brasil. In: _____. **Dados Estatísticos**. Porto Alegre: 2002. Disponível em: <<http://www.abiap.com.br/DadosBrasil.php>>. Acesso em: 24 ago. 2005, 17:47.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução Ignez Caracelli et. al. Porto Alegre: Bookman, 2001. 911 p. ISBN 85-7307-739-5

BAUMGARTEN, M. G. Z. & POZZA, S. A.; **Qualidade de águas**: Descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande: FURG, 2001. 166 p. ISBN 85-85042-70-2.

BELITZ, H.; GROSCH, W. **Química de Los Alimentos**. Zaragoza: Acríbia, 1988. 549 p.

BLACKALL, L. L. et al. A Review and Update of the Microbiology of Enhanced Biological Phosphorus Removal in Wastewater Treatment Plants. **Antonie Van Leeuwenhoek**, [Amsterdam], v. 81, n. 1, p. 681-691, 2002.

BRASIL. EMBRAPA. **Origem e História do Arroz**. Santo Antônio de Goiás: 2004. Disponível em: <<http://www.cnpef.embrapa.br/arroz/historia.htm>>. Acesso em: 24 ago. 2005, 16:20.

BRASIL. IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. In: _____. Indicadores. [S.l.]: 2005. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa09200405.shtm>>. Acesso em: 15 jul. 2005, 15:30.

BRASIL. Portaria N° 269, de 17 de novembro de 1988. Norma de Identidade, Qualidade, Embalagem e Apresentação do Arroz. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília, DF, 22 nov. 1988. Seção 1, p. 22531.

CHEN, Y. et al. Comparison between acclimated and unacclimated biomass affecting anaerobic–aerobic transformations in the biological removal of phosphorus. **Process Biochemistry**, [S.l.], v. 40, n. 2, p. 723-732, 2005a.

CHEN, Y. et al. Enhanced phosphorus biological removal from wastewater—effect of microorganism acclimatization with different ratios of short-chain fatty acids mixture. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 27, n. 1, p. 24-32, 2005b.

CHEN, Y.; RANDALL, A. A.; McCUE, T. The Efficiency of Enhanced Biological Phosphorus Removal from Real Wastewater affected by different ratios of Acetic to Propionic Acid. **Water Research**, Amsterdam, v. 38, n. 1, p. 27-36, 2004.

CLARK, T. & STEPHENSON, T. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design. **Water Research**, Amsterdam, v. 33, n. 7, p. 1739-1734, 1999.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). **Water Research**, Amsterdam, v. 38, n. 19, p. 4222-4246, 2004.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, D. A. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2.ed. v.1, São Carlos: Rima, 2005. 792 p. ISBN 85-7656-066-6

ESTEVES, F. de A.; **Fundamentos de Limnologia**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p. ISBN 85-7193-008-2.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Comitê de Problemas de Productos Básicos. **Proyecciones para Los Cereales Hasta el Año 2005**. Roma: 1999. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/meeting>>. Acesso em: 15 jul. 2005, 14:45.

FARIA, O.L. V.; NUNES, W. A.; KOETZ, P.R. Tratamento de Efluentes da Indústria da Parboilização de Arroz. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE QUALIDADE DE ARROZ, II, 2005. Pelotas. **Anais...** Pelotas: ABRAPÓS, 2005. p. 319-330.

FENNEMA, O. R.; **Introducción a la ciencia de los alimentos**. [S.l.]: Reverté, 1982. 401 p.

GAMEIRO, M. B. P. et al. Evolução da produção, produtividade e área colhida com arroz nos principais países, de 1970 a 2004. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, IV, 2005. Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: ORIUM, 2005. p. 427-429.

GASPAR, P. M. F. **Pós-tratamento de efluente de reator UASB em sistema de lodos ativados visando remoção biológica do nitrogênio associada à remoção físico-química do fósforo**. 2003. 286 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GUTKOSKI, L.C. **Efeitos das condições de maceração e de autoclavagem na qualidade industrial e comercial dos grãos de arroz (*Oryza sativa*, L.) parboilizados**. 1991. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - DCTA, FAEM, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1991.

HAUGEN, H. H. & BAKKE, R. **Bio-p-en.doc**. 2005. Altura: 17,2 cm. Largura: 16,96 cm. 959 kb. Formato.doc. Disponível em:
<<http://www2.hit.no/tf/fag/s3196/forelesninger/Bio-p-en.doc>>. Acesso em: 22 dez. 2005, 16:20.

HOSENEY, R. C. **Principios de Ciência y Tecnología de Los Cereales**. Zaragoza: Acríbia, 1991. 321 p.

HU, J.Y. et al. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors. **Water Research**, Amsterdam, v. 37, n. 14, p. 3463-3471, 2003.

JOHWAN, A. et al. Characterization of denitrifying phosphate-accumulating organisms cultivated under different electron acceptor conditions using polymerase chain reaction-denaturing gradient gel electrophoresis assay. **Water Research**, Amsterdam, v. 36, n. 2, p. 403-412, 2002.

KARAPINAR, N.; HOFFMANN, E.; HERMANN, H. H. Magnetite seeded precipitation of phosphate. **Water Research**, Amsterdam, v. 38, p. 3059-3066, 2004.

KAYSER, V. H.; RUCATTI, E. G.; OLIVEIRA, C. F. Beneficiamento do Arroz no Rio Grande do Sul em 2004. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, IV, 2005, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: ORIUM, 2005. p. 423-426.

KOETZ, P.R. & FARIA, O.L. V. Remoção de fósforo de efluentes da Parboilização de Arroz por Absorção Biológica Estimulada em RBS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23°, 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. p. 423-426, ref. II-54, 1 CR-ROM.

KOETZ, P.R., FARIA, O.L., NUNES, W.A., NEVES, S. K. Full scale experience with anaerobic (UASB) – Aerobic treatment of parboiled rice wastewater. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTION ANAEROBIA, VIII, 2005, Punta del Este. **Proceedings...** Punta del Este: IWA, 2005. p. 489-492.

LEMOS, P. C. et al. Metabolic Pathway for Propionate Utilization by Phosphorus-Accumulating Organisms in Activated Sludge: ¹³C Labeling and In Vivo Nuclear Magnetic Resonance. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, DC, v. 69, n. 1, p. 241-251, 2003.

LETTINGA, G.; VAN HAANDEL, A. **Tratamento Anaeróbico de Esgotos: Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: EPGRAF, 1994. Paginação irregular.

LIMA, E. P. P. **Pós-Tratamento em Reator com Recheio de Pedra Cálcária de Efluentes da Parboilização do Arroz Tratados em reator UASB**. 2003. 42 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - DCTA, FAEM, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2003.

LIU, Y.; LIN, Yue-Mei; TAY, Joo-Hwa. The elemental compositions of P-accumulating microbial granules developed in sequencing batch reactors. **Process Biochemistry**, [S.l.], v. 40, n. 10, p. 3258-3262, 2005.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater engineering: Treatment and Reuse**. 4th ed. rev. New York: McGraw-Hill, 2003. 1758 p. ISBN 0-07-041878-0.

MINES JR., R. O.; MILTON, G. D. Bionutrient Removal With a Sequencing Batch Reactor. **Water, Air and Soil Pollution**, [Amsterdan], v. 107, n. 1, p. 81-89, 1998.

NUNES, B. da R. **Efeito do pH da água de encharcamento na parboilização de arroz**. 2000. 33 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - DCTA, FAEM, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2000.

OBAJA, D.; MACÉ, S.; MATA-ALVAREZ, J. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. **Bioresource Technology**, Amsterdan, v. 96, n. 1, p. 7-14, 2005.

OEHMEN, A. et al. Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources. **Journal of Biotechnology**, Valparaíso, out. 2005a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 07 dez. 2005, 10:00.

OEHMEN, A. et al. The effect of pH on the competition between polyphosphateaccumulating organisms and glycogen-accumulating organisms. **Water Research**, Amsterdan, v. 39, n. 15, p. 3727-3737, 2005b.

OKUNUKI, S. et al. Changes in Phosphorus Removing Performance and Bacterial Community Structure in na Enhanced Biological Phosphorus Removal Reactor. **Water Research**, Amsterdan, v. 38, n. 9, p. 2433-2439, 2004.

OLIVEIRA, M. et al. Controle do pH da água de Encharcamento na Parboilização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, IV, 2005, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: ORIUM, 2005. p. 339-342.

OSÓRIO, V. K. L. & OLIVEIRA, W. Polifosfatos em detergentes em pó comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 5, p. 700-708, 2001.

PANSWAD, T.; DOUNGCHAI, A.; ANOTAI, J. Effect of Temperature Shock on Activities of Phosphorus-accumulating Organisms. **Science Asia**, Bangkok, v. 29, p. 365-370, 2003a.

PANSWAD, T.; DOUNGCHAI, A.; ANOTAI, J. Temperature effect on microbial community of enhanced biological phosphorus removal system. **Water Research**, Amsterdan, v. 37, n. 2, p. 409-415, 2003b.

PIJUAN, M. et al. Aerobic phosphorus release linked to acetate uptake: Influence of PAO intracellular storage compounds. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 26, n. 2-3, p. 184-190, 2005.

REDDY, Movva. (Chair). **Biological and Chemical Systems for Nutrient Removal: A Special Publication**. Alexandria: WEF, 1998. 399 p. ISBN 1-57278-123-8.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Portaria N° 05/89, de 16 de março de 1989. Aprova a norma técnica SSMA N.º 01/89 – DMA, que dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados por todas as fontes poluidoras que lancem seus efluentes nos corpos d'água interiores do estado do Rio Grande do Sul. **Diário Oficial [do] estado**, Secretariada Saúde e do Meio Ambiente, Porto Alegre, RS, 29 mar. 1989.

SANTOS, M. S. **Pós-Tratamento Físico-químico e Biológico de Efluentes da Parboilização do Arroz Tratados em reator UASB**. 2003. 46 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - DCTA, FAEM, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2003.

SCHULER, A. J. & JENKINS, D. Enhanced Biological Phosphorus Removal from Wastewater by Biomass with Different Phosphorus Contents, Part 1: Experimental Results and Comparison with Metabolic Models. **Water Environment Research**, Alexandria, VA, v. 75, n. 6, p. 485-498, 2003.

SEDLAK, R. I. **Phosphorus and Nitrogen Removal From Municipal Wastewater**. Principles and practice. 2nd.ed. New York: Lewis, 1991. 240 p. ISBN 0-87371-683-3

SERRALTA, J. et al. An extension of ASM2d including pH calculation. **Water Research, Amsterdam**, v. 38, n. 19, p. 4029-4038, 2004.

SKOOG, D. A. et al. **Analytical Chemistry**. An Introduction. 7 th. 1999. 773 p. ISBN 0-03-020293-0

SOUSA, J.T.; FORESTI, E.; VAZOLLER, R. F. Remoção Química de Fósforo em Processos Anaeróbios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19º, 1997, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABES, 1997. p. 172-179.

TSUNEDA, S. et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in a sequencing batch reactor. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 27, n. 3, p. 191-196, 2006.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G.; **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operação**. Campina Grande: EPGRAF, 1999. 488 p. ISBN 900-847.

WONG, Man-Tak et al. In situ identification and characterization of the microbial community structure of full-scale enhanced biological phosphorus removal plants in Japan. **Water Research**, Amsterdam, v. 39, n. 13, p. 2901-2914, 2005.

ZHANG, Z. et al. A two-step fed SBR for treating swine manure. **Process Biochemistry**, [S.l.], In press, 9 p., 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 07 dez. 2005, 10:00.

ANEXO A - Aparato experimental



ANEXO B - JARTEST utilizado para precipitação química

