



CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO DE REMEDIAÇÃO
ELETROKINÉTICA NA DESCONTAMINAÇÃO DO LODO DE UMA
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Fernanda Marder

Lajeado, fevereiro de 2017

Fernanda Marder

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO DE REMEDIAÇÃO
ELETROQUÍMICA NA DESCONTAMINAÇÃO DO LODO DE UMA
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada à banca de defesa do Programa de Pós-graduação em Ambiente e Desenvolvimento, em nível de Mestrado, do Centro Universitário UNIVATES, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre, na linha de pesquisa de Tecnologia e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Hilgemann

Lajeado, fevereiro de 2017

Fernanda Marder

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO DE REMEDIAÇÃO
ELETROKINÉTICA NA DESCONTAMINAÇÃO DO LODO DE UMA
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

A Banca examinadora abaixo aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração Tecnologia e Ambiente:

Prof. Dr. Maurício Hilgemann (orientador) – UNIVATES – RS

Prof^ª. Dr^ª. Simone Stülp – UNIVATES – RS

Prof^ª. Dr^ª. Lucélia Hoehne – UNIVATES – RS

Prof. Dr. Marcelo Barcellos da Rosa — UFSM – RS

Lajeado, fevereiro de 2017

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao professor Maurício Hilgemann, meu orientador pelas oportunidades oferecidas, ensinamentos, pela amizade e pela paciência nesses dois anos.

A Companhia Riograndense de Saneamento – CORSAN do município de Arroio do Meio e Guaporé, por ceder o objeto de estudo do trabalho e pelo suporte e incentivo ao projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos, que oportunizou o desenvolvimento de meu mestrado em Ambiente e Desenvolvimento.

Ao Núcleo de Eletrofotoquímica e Materiais Poliméricos – NEMP, por me deixar fazer parte do grupo.

Ao Tecnovates, onde foram realizadas as análises dos experimentos, dando suporte quando fora necessário.

Ao PPGAD, a UNIVATES, professores e funcionários da casa.

Aos funcionários dos laboratórios da UNIVATES do prédio 8, pelo auxílio e paciência durante todos esses dias.

A professora Maria Cristina Almeida por me dar oportunidade de realizar a docência e por se tornar uma amiga querida.

Aos colegas de laboratório, Paula Bianchetti, João Tassinari, Letícia Vognach, Bárbara Schmitt, Bruna Horn, Luana Rogéri, Suélen Telöken e em especial a amiga e colega Caroline Sprandel.

Ao amigo de longa data, Rodrigo Malysz que acreditou em mim e contribuiu para que esse mestrado se tornar-se realidade.

Aos meus amigos que sempre estiveram comigo, me apoiando, mesmo em minhas ausências, agradeço.

Aos meus familiares, que observaram meu esforço e dedicação ao longo do curso, em especial aos meus irmãos Franklin e Günther, aos meus sobrinhos Augusto e Daniel e aos meus pais Rui e Vali que sempre me apoiaram e lutaram comigo.

Muito obrigada!

*“Mas os dias que estes homens passam nas montanhas, são os dias em que realmente vivem.
Quando as cabeças se limpam das teias de aranha e o sangue corre com força pelas veias.
Quando os cinco sentidos recobram a vitalidade e o homem completo se torna mais sensível e
então já pode ouvir as vozes da natureza, e ver as belezas que só estavam ao alcance dos
mais ousados.” Reinhold Messner*

RESUMO

A geração de lodo em Estações de Tratamento de Águas (ETA) convencionais é o subproduto do processo de tratamento formado por sólidos e precipitados químicos decorrentes da adição de coagulantes como os sais de ferro e alumínio. Alternativas ambientais vêm sendo desenvolvidas para realizar o reaproveitamento deste material e não impactar o meio ambiente. Neste trabalho, investigou-se os efeitos do potencial aplicado, tempo de eletrólise e conteúdo de eletrólito sobre a remoção eletrocinética de alumínio e ferro presentes em lodo gerado por ETA usando o planejamento experimental estatístico Box-Behnken. A análise multivariada do alumínio forneceu um modelo significativo estatístico, com $p = 0,0509$. A parte quadrática, em particular, teve resultados relevantes, justificando assim as experiências de otimização. A superfície de resposta para a remoção de alumínio mostrou um rendimento ótimo previsto de 60,5% para o potencial aplicado de 25 V, tempo de eletrólise de 72 h e quantidade de eletrólito de 90%. Já a análise multivariada para a remediação eletrocinética de ferro não forneceu um modelo significativo, com $p = 0,1156730$. Assim, esse modelo estatístico não obteve resultados favoráveis, sendo o modelo descartado. Os fatores utilizados não obtiveram êxito, e estes parâmetros não podem ser utilizados em futuras análises.

Palavras chave: quimiometria, Box-Behnken, remediação eletrocinética, ETA

ABSTRACT

The generation of sludge in conventional water treatment plants (WTPs) is the byproduct of the treatment process formed by solids and chemical precipitates resulting from the addition of coagulants such as iron and aluminum salts. Environmental alternatives have been developed to realize the reuse of this material and not to impact the environment. In this work, the effects of the applied potential, electrolysis time and electrolyte content on the electrokinetic removal of aluminum and iron present in WTP generated sludge using the Box-Behnken experimental design were investigated. The multivariate analysis of aluminum provided a statistically significant model, with $p = 0.0509$. The quadratic part, in particular, had relevant results, thus justifying the optimization experiments. The response surface for aluminum removal showed an optimum predicted efficiency of 60.5% for the 25 V applied potential, 72 h electrolysis time and 90% electrolyte quantity. The multivariate analysis for electrokinetic iron remediation did not provide a significant model, with $p = 0.1156730$. Thus, this statistical model did not obtain favorable results, being the model discarded. The factors used were not successful, and these parameters can't be used in future analyzes.

Keywords: Chemometrics, Box-Behnken, electrokinetic remediation, WTP

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Esquema de uma Estação de Tratamento de Água. | 27 |
| Figura 2 – Representação esquemática do método de remediação eletrocinética..... | 47 |
| Figura 3 – Representação esquemática dos tipos de fenômenos eletrocinéticos..... | 48 |
| Figura 4 – Etapas de coleta do lodo na ETA de Arroio do Meio. | 53 |
| Figura 5 – (A) Desenho esquemático. (B) Arranjo experimental. 1: cátodo; 2: ânodo; 3: compartimento anódico; 4: compartimento catódico; 05: membrana catiônica; 06: membrana aniônica; 07: lodo contaminado..... | 55 |
| Figura 6 – Membranas catiônicas e aniônicas regeneradas..... | 57 |
| Figura 7 – Membrana catiônica e eletrodos pós-experimento. | 62 |
| Figura 8 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a remoção de Al. | 65 |
| Figura 9 – Gráfico dos resíduos de Y contra os valores de Y previstos para a remoção de Al | 66 |
| Figura 10 – Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio x diferença de potencial aplicado x tempo de eletrólise. | 67 |
| Figura 11 – Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio x diferença de potencial aplicado x quantidade de eletrólito utilizado..... | 67 |

Figura 12 – Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio x tempo de eletrólise x quantidade de eletrólito utilizado..... 68

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Matriz experimental dos testes do processo de remediação eletrocinética..... | 61 |
| Tabela 2 – Fatores e níveis utilizados no processo de remediação eletrocinética..... | 62 |
| Tabela 3 – Matriz experimental do processo de remediação eletrocinética. | 63 |
| Tabela 4 – Análise da variância ANOVA para a remoção de alumínio. | 64 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Características físicas da água, quanto ao conceito, a origem do parâmetro e o limites da Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011)..... | 24 |
| Quadro 2 – Características químicas da água, quanto ao conceito, a origem do parâmetro e o limites da Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011)..... | 25 |
| Quadro 3 – Etapas e descrição de uma Estação de Tratamento de Água. | 28 |
| Quadro 4 – Valor de Produtos Químicos, em lodos de ETE. | 37 |
| Quadro 5 – Tipos de planejamento experimental..... | 50 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| CORSAN | Companhia Riograndense de Saneamento |
| CTC | Capacidade de Troca Iônica |
| CTTPA | Centro tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos |
| ETA | Estação de Tratamento de Água |
| FAAS | Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama |
| OMS | Organização Mundial de Saúde |
| SES | Sistema de Esgotamento Sanitário |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 18 |
| 2.1 | Objetivo geral | 18 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 18 |
| 3 | JUSTIFICATIVA | 19 |
| 4 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 21 |
| 4.1 | Contaminação ambiental por metais pesados..... | 21 |
| 4.2 | Tratamento de água..... | 22 |
| a) | Características físicas da água | 23 |
| b) | Características químicas da água | 24 |
| c) | Características biológicas da água | 26 |
| 4.3 | Estação de Tratamento de Água (ETA)..... | 27 |
| 4.4 | Coagulação, floculação e decantação | 29 |
| 4.5 | Caracterização do lodo de ETA..... | 31 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.6 | Problemática do ferro e alumínio | 37 |
| 4.7 | Destino final do lodo de ETA..... | 45 |
| 4.8 | Remediação Eletrocinética..... | 46 |
| 4.9 | Planejamento experimental multivariado..... | 49 |
| 4.9.1 | Planejamento Box-Behnken..... | 51 |
| 5 | METODOLOGIA | 52 |
| 5.1 | Amostragem do lodo de ETA..... | 52 |
| 5.2 | Descontaminação dos materiais | 53 |
| 5.3 | Remediação eletrocinética | 54 |
| 5.4 | Análise multivariada..... | 56 |
| 5.5 | Procedimento para limpeza e regeneração das membranas | 56 |
| 5.6 | Digestão da amostra..... | 57 |
| 5.7 | Quantificação do teor de alumínio e ferro no lodo por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS)..... | 58 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 60 |
| 6.1 | Planejamento experimental Box-Behnken..... | 60 |
| 6.2 | Remoção de Alumínio | 63 |
| 6.3 | Remoção de Ferro..... | 68 |
| 6.4 | Comparação com outros trabalhos | 68 |
| 7 | CONCLUSÃO | 71 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 73 |

1 INTRODUÇÃO

O saneamento ambiental e a sua associação à saúde humana remontam culturas antigas, desenvolvendo de acordo com a evolução de cada civilização ou retrocedendo com a queda das mesmas. Algumas conquistas realizadas em épocas remotas, como a do império romano, da civilização grega e os incas foram esquecidas durante vários séculos, levando o saneamento ao retrocesso. Durante a Idade Média, houve uma queda brusca nas conquistas sanitárias, ocasionando sucessivas epidemias e conseqüentemente o óbito de um grande número de pessoas, principalmente nos grandes centros urbanos.

O conceito de saúde relacionado ao saneamento ambiental foi inicialmente proposto pela Organização Mundial de Saúde (OMS) na conferência de Ottawa em 1986, sendo visto como o princípio orientador das ações de saúde em todo o mundo (FUNASA, 2007). As crescentes exigências por melhorias da água, a população exigiu dos órgãos governamentais e entidades, um padrão de potabilidade para abastecimento humano. A água deverá ser apresentar-se-á com características límpidas, incolor, inodora, fresca, de sabor agradável e isenta de microrganismos.

Para o atendimento de água potável à população, geralmente a água passará por um processo de tratamento, a fim de atender as exigências de potabilidade em uma estação de

tratamento de água (ETA). E, como em todo o processo de produção, o sistema de tratamento de água também gera resíduos, provenientes dos decantadores, o lodo e as água residuárias, oriundas das lavagens dos filtros. Estes resíduos deverão ser tratados e dispostos adequadamente. Porém, é comum no Brasil, o lodo voltar ao manancial sem nenhum tipo de tratamento, levando a contaminação dos recursos hídricos, por apresentar excesso de matéria orgânica e compostos metálicos em sua composição.

O processo de remediação eletrocinética, consiste em um processo de remediação ambiental, ao qual é aplicada uma corrente contínua de baixa intensidade nos pares de eletrodos para a remediação do local. Esta técnica vem sendo utilizada para a descontaminação de solos com diversos tipos de contaminantes. Como o lodo de uma ETA tem suas propriedades que se assemelham ao solo e não ao lodo de uma estação de tratamento de efluentes, o método foi aplicado no trabalho desenvolvido.

Com o objetivo de estudar uma maneira de remediar o resíduo do lodo produzido por uma Estação de Tratamento de Águas (ETA) referente aos sais metálicos necessários para o processo de coagulação/floculação, será aplicada a técnica de remediação eletrocinética para a descontaminação do mesmo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do método de remediação eletrocinética na descontaminação do lodo de uma ETA que utiliza sais de ferro e alumínio no processo de coagulação/floculação durante o beneficiamento da água.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o lodo de uma ETA em termos de concentração de alumínio, ferro e pH.
- Aplicar a técnica de remediação eletrocinética na remoção de ferro e alumínio do lodo de uma ETA.
- Aplicar o método de superfície de resposta para a otimização dos fatores significativos ao processo de remediação.

3 JUSTIFICATIVA

O tratamento de água e esgoto se tornou uma prática rotineira no país, em virtude das normas e legislações que regem a preservação e conservação dos recursos naturais. A pressão da sociedade por conscientização em relação à despoluição dos recursos hídricos e a crescente preocupação com a escassez de água, se tornou um dos motivos de tratamento de resíduos gerados nos diferentes processos de produção.

As ETAs vêm atender a uma demanda de parâmetro de qualidade da água para o uso mais nobre de abastecimento público, disponibilizando água à população e reduzindo gastos públicos em saúde populacional. No entanto, a qualidade da água bruta está piorando, o que ocasiona uma maior aplicação de produtos químicos e, conseqüentemente, há um aumento da produção de lodo.

A disposição dos resíduos vinha sendo destinado ao retorno aos mananciais, porém, é crescente preocupação e a regulamentação que restringem essa prática, por ocasionar riscos à saúde e ao meio ambiente. A busca por soluções para atender a legislação e por uma destinação adequada é uma das preocupações atuais. Conforme a NBR10004 (ABNT, 2004) a qual classifica o lodo como resíduo sólido e a Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010) ao qual institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. No entanto, alternativas vêm sendo buscadas para

realizar o reaproveitamento deste material, dando um destino mais nobre e não só acondicionando em aterros controlados.

A possibilidade de disposição do biossólido da ETA em uso agrícola deve obedecer a critérios visando evitar que estas aplicações se tornem um problema ambiental, como a contaminação de solos, águas e cadeias alimentares, de difíceis detecções e controle. Para a aplicação em solo agrícola devem ser consideradas as concentrações máximas de metais pesados nos biossólidos, às concentrações máximas de metais em solos cultivados e as cargas cumulativas máximas de metais em solos pela aplicação do lodo (TSUTIYA, 1999).

No entanto, a presença de metais pesados é uma das principais limitações ao uso do lodo da agricultura, pois apresenta concentrações muito maiores que as naturalmente encontradas em solos. Necessita-se assim, uma avaliação dos riscos associados ao aumento desses elementos no ambiente em decorrência da aplicação desses resíduos. Os riscos associados dependem das características do solo, tais como conteúdo original do metal, textura, teor de matéria orgânica, tipo de argila, pH e capacidade de troca catiônica (CTC) (NASCIMENTO *et al.*, 2004).

A remoção de metais pesados a partir do lodo da ETA é um pré-tratamento necessário antes de seu uso como fertilizante e a técnica de remediação eletrocinética tem sido amplamente utilizada para separar e extrair os contaminantes de solos contaminados com metais pesados. No entanto, poucos estudos têm sido realizados para a remoção dos metais a partir de lodo através da dessa técnica (CHERIFI *et al.*, 2011).

Os estudos envolvendo a remediação eletrocinética têm mostrado que o processo ocorre em todas as espécies que formam íons em ambientes aquáticos, podendo ser aplicado a contaminantes como: ânions e cátions inorgânicos; ácidos carboxílicos orgânicos, fenóis; compostos alifáticos e aromáticos como alguns corantes sulfonados; detergentes e alguns pesticidas como o paraquat e diquat (LAGEMAN, CLARKE e POOL, 2005).

Assim, o presente trabalho visa contribuir para a solução do resíduo contaminado por metais em lodos de ETAs aplicando o método de remediação eletrocinética. Visando eliminar um problema ambiental presente devido a grande demanda dos centros urbanos por água tratada e que geram grande quantidade de lodo com metais.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, apresenta-se a fundamentação teórica, que servirá de embasamento para o desenvolvimento do tema do trabalho. Neste sentido, serão abordados aspectos relacionados a ETAs, à contaminação do lodo decorrente da adição de sulfato de alumínio, as características e propriedades do lodo, as soluções de reaproveitamento e destino final em propostas atuais. Também serão abordados tópicos como: legislação vigente, problemática dos metais para o ambiente e para o ser humano, o método de remediação eletrocinética e a metodologia de superfície de resposta Box-Behnken (BBD), dentre outros.

4.1 Contaminação ambiental por metais pesados

A contaminação por metais pesados em solo, cursos d'água e lençóis freáticos pode ser oriunda de atividades antrópicas, como indústrias/mineração e uso intensivo de fertilizantes e pesticidas (ROMEIRO *et al.*, 2007). A degradação ambiental é conceituada como qualquer alteração adversa dos processos, funções ou componentes ambientais, ou como uma alteração adversa da qualidade ambiental. Ou seja, o grau de perturbação vem a ser tal que um ambiente se recupere espontaneamente, mas a partir de certo nível de degradação, a recuperação espontânea se torna impossível ou somente após um prazo muito longo, desde que a fonte de perturbação seja retirada ou reduzida. O ambiente é degradado de diversas

maneiras; a expressão área degradada sintetiza os resultados da degradação do solo, da vegetação e das águas (SÁNCHEZ, 2008).

No final da década de 1970 e início da década de 1980, a deterioração ambiental e especialmente a contaminação do solo e águas subterrâneas foram colocadas no topo das agendas políticas em vários países da Europa e da América do Norte. Isto marcou o início do desenvolvimento de todos os tipos de tecnologias de remediação para lidar com estes problemas de contaminação. Como não havia muito conhecimento nem experiências com a descontaminação de solos, as pessoas estavam bastante otimistas nesta época. Na Holanda, por exemplo, as primeiras estimativas em 1981 para limpar todos os locais contaminados chegaram a um período de 5 anos para um custo de 500 milhões de euros. Após seis anos, o custo estimado, no entanto, subiu para 10 bilhões de euros, enquanto que em 1996 este número subiu para 50 bilhões de euros. Quanto ao período em que a limpeza seria realizada, passou de 5 a 10 anos para 20 anos e, no início do novo milênio, para muitas décadas (LAGEMAN, CLARKE e POOL, 2005).

4.2 Tratamento de água

O abastecimento de água para fins domésticos trata-se do uso mais nobre da água, pois ela é utilizada para saciar a sede humana e de animais, para limpeza de utensílios e habitação, à higiene pessoal, ao cozimento, entre outros, sendo essencial à vida. Formando-se comunidades e cidades, a água necessária às atividades é suprida por um sistema urbano ou coletivo de abastecimento (DERISIO, 2012). A água para abastecimento deve ser isenta de substâncias químicas e organismos prejudiciais à saúde, adequada aos serviços domésticos, ter baixa dureza e ser esteticamente agradável (baixa turbidez, cor, sabor, odor e ausência de macrorganismo) (SPERLING, 2005).

A fim de estabelecer normas de controle e vigilância de qualidade da água para consumo humano, o Ministério da Saúde rege a Portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011) que “*Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*”. Esta portaria tem por objetivo descrever os procedimentos e responsabilidades do controle e vigilância da

qualidade da água para consumo humano, estabelecendo padrões de qualidade da água de consumo.

Já a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), que “*Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*”, estabelece os mananciais apropriados para a captação de água ao consumo da população.

Conforme Sperling (2005), a qualidade da água pode ser representada por diversos parâmetros, que traduzem as características físicas, químicas e biológicas. Os itens abaixo descrevem alguns dos principais parâmetros utilizados na análise de água potável, atendendo a legislação vigente.

a) Características físicas da água

As características físicas apresentam o primeiro impacto ao consumidor, podendo ocorrer à recusa da água distribuída pelo concessionário, pois se caracteriza pela percepção imediata que engloba os sentidos da visão (turbidez e cor), paladar (sabor) e olfato (sabor e odor) (LIBÂNIO, 2010).

Quadro 1 – Características físicas da água, quanto ao conceito, a origem do parâmetro e o limites da Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011).

| Parâmetro | Conceito | Origem | Portaria 2.914 de 12/12/2011 |
|--------------|---|--|---|
| Cor | Coloração da água | - sólidos dissolvidos; - decomposição da matéria orgânica; - presença de ferro e manganês; - resíduos industriais e esgotos domésticos. | Cor aparente não pode ultrapassar 15 uH |
| Turbidez | Grau de interferência com a passagem da luz através da água. | - sólidos suspensos advindos de partículas de rochas, argila, silte, algas, microrganismos; - despejos domésticos, industriais. | ≤ 5 uT. |
| Sabor e odor | A interação entre o gosto seja ele salgado, doce, azedo, amargo, e o odor, que representa a sensação olfativa. | - sólidos em suspensão, gases dissolvidos e sólidos dissolvido; - matéria orgânica em decomposição, microrganismos, gases dissolvidos (ex: H ₂ S); - despejos industriais e domésticos. | - ≤ 6 de intensidade máxima de percepção. |
| Temperatura | Medição de intensidade de calor, tendo origem natural com a transferência de calor por radiação, condução e convecção (atmosfera e solo). | - origem antrópica, relacionadas às águas de torres de resfriamento e despejos industriais; | - |

Fonte: (SPERLING, 2005)

b) Características químicas da água

As características químicas da água determinam de um modo mais explícito e preciso a caracterização das propriedades da água a ser consumida, por meio de análises. Também apresentam elevada importância, pois as amostragens realizadas podem avaliar o grau de poluição de uma fonte (LIBÂNIO, 2010).

Quadro 2 – Características químicas da água, quanto ao conceito, a origem do parâmetro e o limites da Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011).

| Parâmetro | Conceito | Origem | Portaria 2.914 de 12/12/2011 |
|------------------|--|--|--|
| pH | Potencial hidrogeniônico, que se refere à concentração de íons hidrogênio (H ⁺), dando uma condição sobre a acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. | - sólidos e gases dissolvidos, originários de dissolução de rochas, adsorção de gases da atmosfera, oxidação de matéria orgânica, fotossíntese. - despejos industriais e domésticos. | pH deve estar compreendido entre 6,5 e 9,5. |
| Alcalinidade | Medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos, ou seja, a quantidade de íons na água que vão reagir para neutralizar os íons hidrogênio. | - dissolução de rochas, da reação do CO ₂ com a água, advindo da atmosfera; - decomposição da matéria orgânica - despejos industriais | - |
| Acidez | Capacidade da água em resistir às variações de pH, causadas pelas bases, principalmente com a presença de gás carbônico livre (pH entre 4,5 e 8,2). | - sólidos dissolvidos e gases dissolvidos (CO ₂ , H ₂ S) de origem natural; - dejetos domésticos e mineração. | - |
| Dureza | Concentração de cátions em solução, como os bivalentes Ca ²⁺ e Mg ²⁺ , e reagindo com ânions em condições de supersaturação formam precipitados. | -dissolução de minerais contendo cálcio e magnésio (ex: rochas calcáreas); - despejos industriais. | ≤ 500 mg/L. |
| Ferro e Manganês | Conferem à água um sabor amargo e adstringente, e uma coloração amarelada e turva quando oxidados. | - sólidos suspensos ou dissolvidos, originários de dissolução de compostos do solo; - despejos industriais. | Ferro ≤ 0,3 mg L ⁻¹ e manganês ≤ 0,1 mg L ⁻¹ . |
| Cloretos | São íons resultantes da dissolução de minerais. | - intrusão de águas salinas; - despejos industriais e domésticos; - águas utilizadas em irrigação. | ≤ 250 mg L ⁻¹ . |
| Nitrogênio | O ciclo do nitrogênio se altera em formas e estado de oxidação. | - sólidos em suspensão e dissolvido, oriundo de proteínas e compostos biológicos; - nitrogênio de composição celular e microrganismos - despejos domésticos e industriais, - excrementos e fertilizantes. | ≤ 10 mg L ⁻¹ para nitrato e ≤ 1 mg L ⁻¹ para nitrito |
| Fósforo | Encontrado nas formas de ortofosfato (metabolismo biológico), polifosfatos (moléculas mais complexas de dois ou mais átomos de fósforo) e fósforo orgânico. | - sólidos em suspensão e dissolvidos advindos de dissolução de compostos do solo, decomposição de matéria orgânica, decomposição celular de microrganismos; - despejos domésticos e industriais; - detergentes, excrementos e fertilizantes. | - |

Quadro 2 – Características químicas da água, quanto ao conceito, a origem do parâmetro e o limites da Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011).

| Parâmetro | Conceito | Origem | Portaria 2.914 de 12/12/2011 |
|----------------------------|--|--|--|
| Oxigênio dissolvido | Advindo de gás dissolvido, é essencial para os procedimentos respiratórios de organismos aeróbios e expressa a qualidade de um ambiente aquático. | Dissolução do oxigênio atmosférico, da produção de organismos fotossintéticos, e da aeração artificial. | - |
| Matéria Orgânica | Problemática de poluição das águas. | - origem vegetal, animal e microrganismos; - despejos domésticos e industriais. | <i>Medição do Consumo de Oxigênio</i> (Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO; Demanda Química de Oxigênio – DQO) e <i>Medição de Carbono Orgânico</i> – COT |
| Micropoluentes inorgânicos | São geralmente tóxicos, como arsênio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio e prata, representando um grande perigo à cadeia alimentar em concentração elevadas, | - sólidos suspensos e dissolvidos, advindos de origem natural, despejos industriais, atividades mineradoras e agricultura. | Arsênio: $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$; Cádmio: $\leq 0,005 \text{ mg L}^{-1}$; Cromo: $\leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$; Chumbo: $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$; Mercúrio: $\leq 0,001 \text{ mg L}^{-1}$; Bário: $\leq 0,7 \text{ mg L}^{-1}$. |
| Micropoluentes orgânicos | São resistentes à degradação biológica, sendo tóxicos e não integrados ao ciclo biogeoquímico. | São encontrados como sólidos dissolvidos de origem vegetais como madeira (tanino, lignina, celulose e fenóis), despejos industriais, detergentes, processo de refinamento do petróleo e defensivos agrícolas | - |

Fonte: (SPERLING, 2005; BRASIL, 2011; RICHTER e NETTO, 1991).

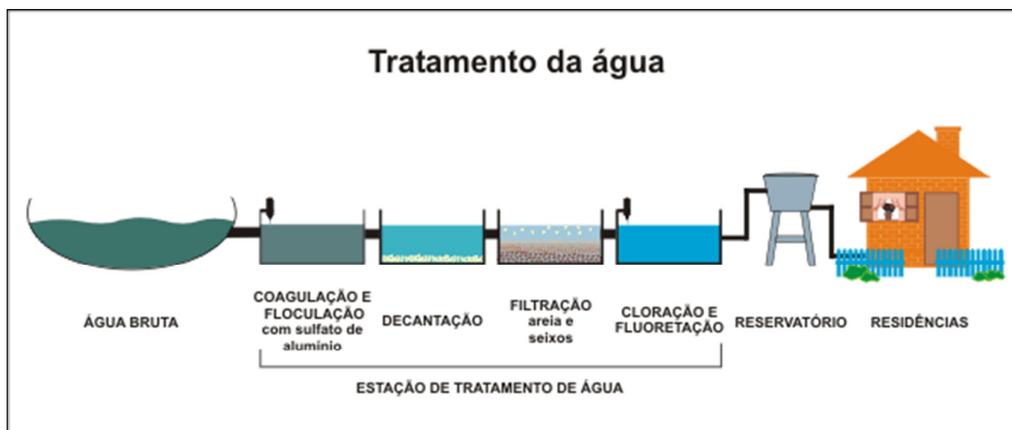
c) Características biológicas da água

As características biológicas estão relacionadas com a diversidade de organismos presentes que possibilitam a transmissão de doenças, sendo que se utilizam organismos indicadores para o monitoramento da qualidade biológica da água (CAPAZ & NOGUEIRA, 2014). De acordo com o padrão de potabilidade, os coliformes totais e *E. coli* devem atender o parâmetro de ausência em 100 mL de água potável (BRASIL, 2011).

4.3 Estação de Tratamento de Água (ETA)

O tratamento de água convencional superficial consiste em diferentes etapas, que pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema de uma Estação de Tratamento de Água.



Fonte: <http://www.pelotas.rs.gov.br/sanep/tratamento/>

O sistema de abastecimento de água para fins de consumo da população são constituídos de instalações e equipamentos destinados a fornecer água potável a uma comunidade, seja grandes centros urbanos ou comunidades. As etapas que consiste a ETA estão descritas de forma sucinta no Quadro 3, composta por vários processos subsequentes (BRAGA *et al.*, 2002).

Quadro 3 – Etapas e descrição de uma Estação de Tratamento de Água.

| Etapas de captação | Descrição |
|--------------------------|--|
| Captação | O manancial a ser adotado para a captação de água é a escolha mais importante do projeto. A avaliação da qualidade da água não pode ser realizada com base em uma única análise, não só porque as características da água são variáveis durante o tempo, como também porque as análises estão sujeitas a flutuações e a erros (RICHTER e NETTO, 1991). |
| Adução | A localização de uma ETA entre o ponto de captação e a área urbana a ser abastecida, é estabelecida após serem levados em consideração fatores como: a facilidade de acesso e transporte, a disponibilidade de energia elétrica, disponibilidade de terreno com área suficiente para implantações futuras e a proximidade de áreas urbanas (RICHTER e NETTO, 1991). |
| Coagulação | Na coagulação, ocorre a mistura do coagulante com a água/efluente, e provoca a aglomeração de partículas, formando cátions metálicos hidrolisados (RICHTER e NETTO, 1991). Estes íons têm a função de desestabilizar as cargas negativas dos colóides e sólidos suspensos, reduzindo o potencial zeta a ponto próximo de zero, denominado potencial isotérmico, permitindo assim a aglomeração das partículas e a formação de flocos, que poderão ser separados da água, através da flotação/decantação/filtração (NUNES, 2004). |
| Floculação | Após o processo de coagulação no tanque de mistura rápida, o efluente/água passa para a unidade de mistura lenta, cujo gradiente de velocidade deve estar entre 20 e 80 s ⁻¹ , objetivando fazer com que os coágulos, que são partículas desestabilizadas, formem partículas maiores, denominadas flocos. Para ocorrer a formação de flocos e posterior sedimentação, o tempo de agitação deve girar em torno de 30 minutos e a dosagem do coagulante sofre influência do pH e de outros fatores (NUNES, 2004). |
| Decantação/ Sedimentação | A decantação é o ato de separar por gravidade os sólidos sedimentáveis contidos no líquido, que são depositados no fundo do decantador e removidos como um lodo, enquanto o efluente/água clarificada desagua pelo vertedouro (NUNES, 2004). |
| Filtração | A filtração ocorre depois da decantação, com tanques compostos por areia, antracito, diatomita, e outros materiais de granulometria fina, que também são capazes de remover impurezas muito leves ou finamente divididas, que não foram retiradas pela sedimentação (BRAGA <i>et al.</i> , 2002). |
| Desinfecção | A desinfecção de organismos patogênicos ocorre através de adição de cloro (BRAGA <i>et al.</i> , 2002). Como resultado da cloração, é esperado que haja a oxidação da matéria orgânica e inorgânica, removendo cor da água e auxiliando o processo de clarificação; que há o controle microbiológico do sistema, evitando o desenvolvimento de algas, que prejudiquem a operação do sistema e a desinfecção da água (AQUATEC). |
| Fluoretação | Segundo Frazão <i>et al.</i> (2011), a fluoretação é obrigatória nas ETAs no Brasil desde 1974, conforme Lei Federal 6.050. A partir de 1975, conforme a Portaria 635 foram estabelecidos padrões de operacionalização da medida, juntamente com os limites para a concentração do fluoreto, em razão da média das temperaturas máximas diárias. |

Após estas etapas, a água está pronta ao consumo humano e é enviada às redes e reservatórios de distribuição.

Uma vez que o presente trabalho aborda o tema de remediação do lodo produzido por uma ETA em função da adição aos sais metálicos necessários para o processo de coagulação, floculação e decantação, estes processos serão evidenciados nos próximos itens.

4.4 Coagulação, floculação e decantação

A implantação e operação de um sistema de tratamento de água possibilitam a melhoria da saúde populacional e a redução dos gastos públicos com o tratamento de doenças provocadas pela água contaminada. Porém, esses sistemas de tratamento geram resíduos sólidos, que necessitam ser tratados adequadamente e destinados corretamente a fim de não retornar ao manancial, como o lodo do sistema de decantadores (CAPAZ & NOGUEIRA, 2014).

Na maioria dos municípios a decantação da água bruta possibilita a deposição de partículas grandes, para que a filtração possua maior eficiência. Grande parte do material insolúvel não precipita espontaneamente, sendo encontrados em suspensão na água sob forma de partículas coloidais que possuem diâmetro entre 0,001 e 1 μm , e são formadas por grupos de moléculas ou íons fracamente ligados entre si (BAIRD, 2002).

Segundo Francisco, Pohlmann e Ferreira (2011), a sedimentação e o uso dos coagulantes em tratamentos convencionais se tornam necessário diante da remoção insatisfatória das impurezas presentes na água bruta, pela sedimentação simples, utilizando assim substâncias coagulantes que reagem a partir da alcalinidade do meio, seja ela natural ou adicionada, formando polímeros com valor de carga superficial positiva. Estes atraem as cargas negativas dos coloides em suspensão, formando partículas maiores, os chamados flocos, que possuem poder de sedimentação superior. Após a coagulação ocorre o processo de floculação e decantação dos coloides formados. Essas três etapas ocorrem em sequência, sendo que o desempenho insatisfatório em uma delas compromete a qualidade do funcionamento das demais e da qualidade da água potável.

Para uma maior eficiência do processo, os fatores de maior influência devem ser otimizados, como a dosagem do agente coagulante, o tempo e gradiente de velocidade de mistura rápida, o pH do meio e a dispersão do agente na mistura rápida. A dosagem do coagulante e o pH estão relacionados, pois cada produto químico apresenta uma faixa ótima de pH e a elevação da dosagem não garante uma maior eficiência do processo (FRANCISCO, POHLMANN e FERREIRA, 2011).

Segundo Vaz *et al.*, (2010), no processo de coagulação há a anulação de forças de repulsão entre as partículas coloidais, ocorridas por meio de mecanismos de ligação e adsorção na superfície da partícula coloidal, ocorrido pela adição de agentes químicos. Essa etapa é indispensável para a remoção satisfatória das partículas em suspensão, que estão dissolvidas no meio líquido, como também de outros contaminantes, responsáveis pela cor (sólidos em suspensão), odor, turbidez (sólidos dissolvidos), entre outros (FRANCISCO, POHLMANN e FERREIRA, 2011).

Para capturar as partículas coloidais, adiciona-se à água sulfato de ferro (III), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ou sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; a valores de pH neutros ou alcalinos ($\text{pH} \geq 7$), tanto o Fe^{3+} como o Al^{3+} formam hidróxidos gelatinosos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$, que incorporam fisicamente as partículas coloidais, formando um precipitado removível. A incorporação é auxiliada pela fixação às superfícies das partículas coloidais de cátions poliméricos complexos, formados por ferro ou alumínio, que neutralizam deste modo às cargas negativas do coloide, o que leva a formação de agregados de partículas, então neutras, que tem dimensões de milímetros em vez de micrômetros. Uma vez efetuada a remoção desse precipitado, a água torna-se bastante clarificada. Comumente, após a remoção das partículas coloidais, a água é filtrada através de areia e/ou algum outro material granulado (BAIRD, 2002, p. 490).

Para Libânio (2010), a coagulação consiste na desestabilização das partículas coloidais e suspensas, realizadas por ações físicas e químicas, que ocorrem em poucos segundos entre a introdução do coagulante na água e as impurezas. Em solução aquosa os íons metálicos (do agente coagulante), positivamente carregados, formam fortes ligações com os átomos de oxigênio, podendo coordenar até seis moléculas de água ao redor, liberando os átomos de hidrogênio (aumentando a concentração do íon H^+) e reduzindo o pH da suspensão. Esta reação é denominada *hidrólise* e os produtos que se formam constituem-se as *espécies hidrolisadas* de ferro e alumínio, podendo culminar, em função da dosagem, no precipitado de hidróxido de metal. A mistura rápida ocorre depois desta etapa, as espécies hidrolisadas são transportadas para o contato com as impurezas, em função da magnitude da dosagem e pH de coagulação, ocorrendo a desestabilização. Com a colisão das partículas, há a formação de flocos que serão sedimentados, flotados ou filtrados, removendo a turbidez, matéria orgânica coloidal, substâncias tóxicas de origem orgânica e inorgânica, e outras possíveis de conferir odor e sabor à água, microrganismos em geral e os precursores da formação de trihalometanos, elevando-se a qualidade da água distribuída.

Segundo Vaz *et al.*, (2010), para uma maior eficiência do processo de coagulação, deve ser realizado a partir de uma agitação rápida para ocorrer interações entre o coagulante e a água. Para Francisco, Pohlmann e Ferreira (2011), os gradientes médios podem variar de 500 s^{-1} à 7000 s^{-1} e o tempo de mistura rápida pode variar de 1 segundo a 3 minutos, sendo que o tempo de detenção e o gradiente de velocidade, relacionado a intensidade da agitação que ocorrem de forma hidráulica por vertedores, calhas Parshall, injetores e difusores, mecânicas, por camada de mistura ou Backmix e especiais, por misturadores estáticos e *in-line Blenders*, e devem ser ajustados de acordo com a necessidade da ETA e dos padrões de qualidade.

4.5 Caracterização do lodo de ETA

No sistema de ETA, obtém-se água potável para consumo humano e como subproduto do processo há a geração de lodo proveniente das etapas de coagulação/floculação e decantação. Este é formado por sólidos e precipitados químicos, constituído por uma massa de partículas orgânicas e inorgânicas, densa e viscosa (TARTARI *et. al*, 2011). A concentração de sólidos concentrados nos decantadores varia entre 0,1% a 4%, já na água de lavagem de filtro, a porcentagem é de 0,004% a 0,1%. Normalmente, 75-90% desses valores representam sólidos suspensos e 20-35% de compostos voláteis (JULIO, SANTOS e OROSKI, 2009).

Os diferentes gerenciamentos de processo de tratamento, os métodos de operação do sistema, periodicidade de limpeza dos decantadores e filtros, a dosagem de produtos químicos que é função da variação temporal das características físico-químicas da água de captação, as características quali-quantitativas do lodo gerado podem sofrer alterações para cada ETA. A concentração elevada de elementos químicos (Al, Fe, Si, Ti, Mg, entre outros) que também podem sofrer variações em cada ETA, no entanto, o lodo quando dispostos de forma inadequada, podem gerar impactos de ordem ambiental e social, devido aos elementos que o contém (TARTARI *et. al*, 2011).

O lodo químico proveniente de ETA é constituído por um material extremamente gelatinoso, composto por hidróxidos de alumínio, sais de ferro, partículas inorgânicas como argila e silte, colóides de cor e microrganismos, incluindo plâncton. Além de outros materiais

orgânicos e inorgânicos, que são removidos da água bruta ou, ainda, provenientes dos produtos químicos adicionados ao processo, com seu pH varia de 5 a 7, sendo insolúvel na faixa natural de pH da água (MOREIRA *et al.*, 2009). Devido ao processo de tratamento da água bruta, também é caracterizado por conter grande quantidade de hidróxidos de alumínio ou sais de ferro, proveniente da adição dos produtos químicos durante o processo (PORTELLA *et al.*, 2003).

As partículas em suspensão presente nos lodos de ETA são estruturas tridimensionais, irregulares, polidispersas (de tamanhões variados) e com diferentes propriedades físico-químicas (SILVEIRA, 2012). O lodo possui uma característica mais similar aos solos do que comparado ao lodo gerado em tratamentos de efluentes, ou seja, o nitrogênio e o carbono orgânicos são mais estáveis, menos reativos e em menores concentrações que lodos provenientes de esgotos (PORTELLA *et al.*, 2003).

Conforme a ABNT NBR 10004 – *Resíduos sólidos – Classificação* (BRASIL, 2004), o lodo é classificado como resíduos sólidos – “*resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível*”.

A Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010) ao qual a Política Nacional de Resíduos Sólidos, classifica o lodo como um resíduo sólido, ao qual é um material semissólido resultante da sociedade humana em sociedade. A disposição inadequada dos resíduos provenientes de ETA segue a Lei de Crimes ambientais, a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 (BRASIL, 1998) que “dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências”.

A Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006 (BRASIL, 2006) que “define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências” aborda somente a

utilização de lodo de esgotos em solo agrícolas e não aborda a disposição de lodos provenientes de ETA. O Brasil não possui uma legislação específica para os resíduos de ETA.

Uma série de normas internacionais relativas as atividade de gestão dos serviços de abastecimento de água e esgoto; contemplando três normas: ISO 24510 – “*Activities relating to drinking water and wastewater service: guidelines for the assessment and for the improvement of the service to users*”; ISO 24511 (2007b) – “*Activities relating to drinking water and wastewater services: guidelines for the management of wastewater utilities and for the assessment of wastewater services*”; e ISO 24512 – “*Activities relating to drinking water and wastewater services: guidelines for the management of drinking water utilities and for the assessment of drinking water services*”. A nova série de normas, publicadas em dezembro/2007, pretendeu estabelecer padrões internacionais para a gestão de atividades e serviços relacionados com os sistemas de abastecimento de água e esgotamento sanitário. São normas de utilização voluntária e não se propõem a certificar. As aplicações das normas visam à melhoria de qualidade e sustentabilidade do setor de água e esgoto, caracterizando-se como ferramenta para o enquadramento na Lei 11.445/2007 (BRASIL, 2007). Assim, os indicadores propostos pela nova série de normas, ISO 24512 se tornam ferramentas decisivas na avaliação e gestão dos sistemas, visando à melhoria contínua de qualidade (ACHON, BARROSO e CORDEIRO, 2013).

A norma ISO 24512 (ISO, 2007c) define objetivos principais do sistema de abastecimento de água, que são descritos nos itens abaixo (ACHON, BARROSO e CORDEIRO, 2013):

- Proteção da saúde pública: referente à qualidade, potabilidade e suficiência do abastecimento de água;
- Satisfação das necessidades e expectativas dos usuários: contemplado na ISO 24510;
- Prestação de serviços em situações normais e de emergência: abastecimento contínuo, pressão adequada e confiabilidade;
- Sustentabilidade do prestador de serviços: capacidade de tratamento, de preservação, de transmissão e do sistema de distribuição, dos recursos hídricos, força de trabalho e estruturas tarifárias;

- Promoção do desenvolvimento sustentável na comunidade: gestão dos recursos hídricos (proteção dos mananciais), redução da geração de resíduos e uso sustentável dos insumos;
- Proteção do meio ambiente: perdas de água, energia e gestão de resíduos.

A presença de metais pesados no uso do lodo para a agricultura é uma das principais limitações, pois as concentrações de metais encontrados no lodo são muito maiores que as naturalmente encontradas em solos. Assim, é necessário avaliar os riscos associados ao aumento desses elementos no meio ambiente, tais como: conteúdo original do metal, textura, teor de matéria orgânica, tipo de argila, pH e capacidade de troca catiônica (CTC) (NASCIMENTO *et al.*, 2004).

Para a utilização do lodo da ETA em solos, alguns atributos do terreno devem ser levados em conta, tais como: pH, teor de matéria orgânica, textura e composição das argilas, potencial redox, competição entre metais pelos sítios de adsorção, reações de complexação, temperatura e atividade microbiana como responsáveis pelo controle dos processos de degradação do conteúdo orgânico do resíduo e consequente solubilidade e mobilidade dos metais (BERTONCINI e MATTIAZZO, 1999).

Em relação aos solos de clima tropical, os óxidos de Fe e de Al exercem um importante papel no comportamento dos metais pesados. A adsorção desses metais aos óxidos de Al pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes com a OH e/ou O na superfície desses colóides. Entretanto, por outro lado, os métodos de fracionamento não separam os metais associados aos óxidos de alumínio (GOMES *et al.*, 1997). Um trabalho citado por Gomes *et al.*, (1997) põe a possibilidade de solubilizar os óxidos de alumínio pela extração com NaOH, como também observaram remoção total de gibbsita, deixando goethita e caulinita, praticamente, inalteradas.

Em relação ao lodo, há evidências de que uma fração da matéria orgânica, resistente à decomposição, poderia quelar metais pesados, proporcionando proteção contra a absorção desses elementos tóxicos pelas plantas e contra a contaminação de cursos d'água. Outra fração ligada aos ácidos orgânicos solúveis poderia formar complexos solúveis com metais pesados ficando protegidos de reações com os grupos funcionais de componentes inorgânicos

dos solos. Em relação a algumas pesquisas apontadas por Oliveira, Sobrinho e Mazur (2003), os complexos orgânicos solúveis formados são menos adsorvidos e, ou precipitados, tendo menor disponibilidade para a vegetação do que na forma de íons livre (OLIVEIRA, SOBRINHO e MAZUR, 2003).

O estado de São Paulo tem utilizado o lodo de ETA como matéria-prima na fabricação de blocos cerâmicos, sendo uma alternativa de reciclagem deste tipo de resíduos. Em relação à agregação, a qualidade dos blocos irá depender das características do lodo, principalmente de sua composição granulométrica. A mistura de argilas com materiais não plásticos tais como areias, micas e óxidos de ferro, torna-se necessária, pois as primeiras, quando compactadas, dificultam a eliminação de água durante a secagem, o que provoca fortes retrações diferenciais e deformações, aumentando as perdas no processo de fabricação. A alternativa de utilização de resíduos na produção de cerâmica é uma alternativa industrial moderna, quanto ao aproveitamento econômico e a uma considerável diminuição do impacto ambiental (MARGEM, 2008).

Segundo Katayama (2012), muitos estudos indicam possíveis outros usos benéficos da utilização de lodo, os quais dependem de suas características, assim como da qualidade da água bruta e do tipo de coagulante e outros produtos químicos utilizados. Formas para a utilização do lodo da ETA já forma propostas, em diversos níveis tecnológicos, entre as quais:

- Recuperação de áreas degradadas: o resíduo de ETA pode ser utilizado em solos, a fim de reabilitá-lo para o crescimento de plantas de áreas já degradadas, como por exemplo, locais de atividades de mineração, nas quais é necessária a remoção do solo de superfície.
- Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos: no descarte do lodo da ETA que utiliza sulfato de alumínio na coagulação, são desprezadas toneladas de produtos químicos que poderiam ser reaproveitadas e utilizadas como insumo para remoção de fósforo de efluentes de estação de tratamento de efluentes.
- Incorporação na fabricação de cimentos: o lodo de ETA contém em sua composição calcário, xisto e argila, na qual são essenciais na fabricação de cimento. O teor de sólidos necessário para a aplicação é de no mínimo 50%, no

entanto, o que compromete a utilização do resíduo é a presença de altas concentrações de matérias orgânicas, antracito ou carvão ativado, sulfato, permanganato de potássio e metais pesados.

- Utilização na fabricação de tijolos: as características químicas e físicas de lodos de ETA são similares as de materiais utilizados na fabricação de tijolos, ou seja, a utilização de argila. Esse reaproveitamento pode gerar o aumento da vida útil das jazidas e o reaproveitamento do lodo. O lodo contendo hidróxido de ferro contribui para a coloração avermelhada do tijolo, o desejado pelo fabricante. Também, para o reaproveitamento é necessário, que o lodo tenha teor de sólido maior que 20% e a distribuição granulométrica devem ser similares à da argila, para uma melhor aplicabilidade.
- Inibição da formação de sulfetos: lodos de coagulantes a base de sais de ferro podem ser utilizados em substituição a soluções convencionais (como a aplicação direta de cloreto férrico) para o controle da geração de sulfetos, em rede de esgotos, digestores de ETE e outros processos nos quais ocorra digestão anaeróbia, propícia à redução de enxofre.
- Compostagem e fabricação de solo para jardinagem: lodos de ETA podem ser compostados em conjunto com resíduos sólidos, provendo o teor de umidade, metais-traço e servindo de agente estruturante para as pilhas de compostos.
- Substrato de *wetlands* construídas: testes de bancada indicam que lodo com sulfato de alumínio, pode servir de substrato para sistemas de *wetlands* construídas, servindo para o desenvolvimento de biofilmes e para adsorção de fósforo.

Estudos realizados nos EUA por Peccia (2015) exemplificam que relatórios sobre a ocorrência de 58 elementos regulamentados e não regulamentados, examinam as oportunidades para a remoção e recuperação de lodos de depuração nos EUA. Alguns elementos detectados em lodos (Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) mostraram pouco enriquecimento, sugerindo poeiras ou solos como fontes dominantes prováveis. Em contraste, a maioria dos elementos do grupo da platina (isto é, Ru, Rh, Pd, Pt) mostraram fatores de enriquecimento elevados, indicando fontes antropogênicas. Para uma comunidade de 1 milhão de pessoas, elementos de lodo de depuração foram avaliadas em

USD 13 milhões por ano (USD 480/tonelada seca), com 13 elementos (Ag, Cu, Au, P, Fe, Pd, Mn, Zn, IR Al, Cd, Ti, Ga e Cr) tendo maior potencial econômico relativo para se recuperar. Neste exemplo, o valor anual do P no lodo seria na ordem de USD 55.000/ano indicando a importância do potencial dos outros elementos. Cerca de 20% do valor foi contabilizado (USD 2,6 milhões por ano) pelo ouro e prata (um incinerador de lamas relataram 2 kg (aprox. USD 85.000) de ouro em uma tonelada de cinzas). Vários desses elementos enriquecidos são elementos críticos de energia (Ga, Pd, Ag, Ir) ou elementos críticos. Além disso, a maioria dos metais considerados tóxicos aos organismos do ecossistema e regulados de biossólidos que são aplicados na terra tem um significativo potencial e valor econômico. Os valores dos constituintes químicos no lodo de esgoto estão listados no Quadro 4 (PECCIA, 2015).

Quadro 4 – Valor de Produtos Químicos, em lodos de ETE.

| Nutrientes | |
|---|-----------------|
| ^a Nitrogênio (as NH_4^+) | USD 24 por ton |
| ^b Fósforo | USD 7 por ton |
| Metal | |
| Ag, Cu, Au, Fe, Pd, Mn, Zn, Ir, Al, Cd, Ti, Ga e Cr | USD 480 por ton |
| Au, Ag | USD 103 por ton |
| Energia | |
| Conteúdo de energia como o carvão | USD 50 por ton |

^aUsando Departamento EUA de Agricultura custo de US \$ 700 / ton anidro NH_4^+ ; e NH_4^+ total e orgânico orgânico no biossólido de massa seca de 3,4%. ^bO custo em Fevereiro de commodities do fosfato natural (35% P) é de USD 115 por tonelada. Assim, o conteúdo P lodo é de 2,3% de matéria seca. Há 18 MJ/g contendo de energia no lodo de ETE e 24 MG/kg de energia contendo por carvão.

Fonte: (PECCIA, 2015).

4.6 Problemática do ferro e alumínio

Uma grande variedade de produtos químicos, como metais pesados, pesticidas, herbicidas e solventes clorados, entre outros, tem sido detectados em diferentes recursos naturais como solo, água e ar. Entre os poluentes, os metais pesados são motivos de preocupações para a saúde humana devido a sua toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade (BOECHAT, 2014).

Desde o final do século XIX, a humanidade entrou em uma nova era, a era química, caracterizada pelo aumento do número de grandes indústrias em países desenvolvidos, com o consequente incremento no uso de produtos químicos, o que gerou uma série de benefícios econômicos e sociais, melhorando o padrão de vida das populações. Porém, houve o aumento dos riscos à contaminação ambiental. Muitos desses impactos eram desconhecidos no primeiro momento, onde foram observados efeitos que incluíam mortes, doenças, desaparecimento de espécies e desequilíbrio na dinâmica natural dos ecossistemas (SISINNO e OLIVEIRA-FILHO, 2013).

O termo contaminação é empregado em relação direta aos efeitos sobre a saúde do homem, mas também se refere a situações onde a substância está presente no ambiente, não causando dano óbvio e aparente. Já o termo poluição é empregado em relação direta aos efeitos sobre o ambiente, sendo também utilizado para casos onde a substância causa danos evidentes. Entende-se que contaminação é o aumento dos níveis naturais de certas substâncias e poluição é resultado desse aumento, implicando em danos evidentes aos organismos vivos e, conseqüentemente, em riscos a saúde humana (SISINNO e OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Os contaminantes são emitidos de suas fontes e tendem a se dispersar no meio ambiente, onde podem sofrer uma série de processos que envolvem interações com os elementos constituintes daquele compartimento ambiental e com a biota, transformando em degradação. As substâncias podem ser introduzidas no ambiente pelo meio sólido, líquido, gasoso, vapores, fumaças, aerossóis ou pós por meio de várias vias. Uma vez introduzido no meio, um contaminante pode se dispersar naquele meio (solo, água, ar), interagir com outros constituintes desse meio, ser transportado a certas distâncias, ser transferido para outros compartimentos ambientais, ser degradado, transformado ou imobilizado (SISINNO e OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Os fatores que interagem e influenciam na dinâmica das substâncias no meio são a quantidade de substâncias, frequência na emissão, características físico-químicas próprias da substância e do compartimento ambiental receptor, presença e natureza dos organismos vivos (micro e macrorganismos) e grau e tipo de interação entre os organismos vivos e as substâncias. A interação do conjunto destes elementos condiciona o modo e a extensão como

a substância pode ingressar no organismo vivo e executar suas funções benéficas ou malélicas (SISINNO e OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Os elementos O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P correspondem a aproximadamente 99% do total de elementos da crosta terrestre, enquanto o restante apresentam concentrações individuais que normalmente não excedem 1000 mg kg^{-1} (0,1%) sendo assim chamados de elementos-traço. Esta denominação é dada a elementos encontrados na natureza em baixas concentrações no solo, nas plantas e em águas naturais, dentre esses elementos, há alguns considerados micronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, porém em altas concentrações esses elementos podem alcançar níveis tóxicos. Os principais elementos denominados micronutrientes para as plantas são: B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Ni e com exceção de B e do Cl, todos os elementos são classificados como metais pesados, no entanto, nem todo metal pesado é um micronutriente (DOMINGUES, 2009).

O termo metais pesados refere-se a elementos metálicos com densidade maior que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ ou com massa molar maior que a do ferro ($55,8 \text{ g mol}^{-1}$). Dentre estes, alguns elementos possuem massa molar menor que a do ferro, como o cromo (Cr), ou ainda não são denominados metais, mas sim metalóides, como os elementos As e Se. No entanto, ainda são classificados como metais pesados (DOMINGUES, 2009).

Traços metálicos são considerados de grande relevância, pois não são biodegradáveis e sofrem o fenômeno da bioacumulação nos organismos, ou seja, o incremento da concentração dos metais ao longo da cadeia alimentar dos seres humanos. Como consequência dessa bioacumulação, os níveis de metais nos membros superiores da cadeia alcançam valores muito acima dos que se encontram no ar e na água. O metais-traço ao serem lançados nos corpos d'água sofre partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga é metabolizada pela flora e fauna local e parte deposita-se nos sedimentos de fundo, sendo o destino final do contaminante (SOUZA et al., 2015).

O alumínio (Al) é um elemento onipresente nas águas naturais, surgindo como um sal solúvel, coloide ou composto insolúvel, podendo ser detectado em águas tratadas como resíduos de coagulação com sulfato de alumínio (ALVES, 2010). Particularmente, o alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, atingindo a atmosfera não só através

das emissões naturais, mas principalmente nas emissões antropogênicas em função do alto índice de emprego do elemento na indústria, sendo também componente de quase todos os tipos de vidros utilizados como catalisadores na fabricação de plásticos (GARCIA, GIODA, e NASCIMENTO, 1997).

Conforme Nunes (2004) o composto pode ser encontrado no mercado em forma sólida ou em solução, e devido ao baixo custo que possui e disponibilidade em várias regiões é o eletrólito mais empregado no tratamento de água de abastecimento como coagulante. No caso de efluentes industriais, são necessárias dosagens muito altas e os resultados não são satisfatórios. Para a coagulação, a dosagem de maior eficiência é entre o pH 5 e 8, sendo que fora desse intervalo o íon Al^{3+} permanece solúvel em solução.

Segundo Guedes, Pereira e Lena (2004), os floculantes químicos mais empregados no tratamento de água são os sais de ferro, $Fe_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$, ou alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, WAC (cloro-sulfato de alumínio parcialmente hidrolisado) e o mais amplamente utilizado é o PAC (policloreto básico de alumínio). Os sais de alumínio são agentes inorgânicos e não biodegradáveis, que acrescentam elementos químicos na água ou lodo no processo de coagulação/floculação, tornando-se um problema quando o assunto é lodo, por se tratar de um grande volume com alto teor de umidade. Já os sais de ferro, também empregados, reagem de forma a neutralizar cargas negativas dos coloides e proporcionam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro, que podem agir sobre ampla faixa de pH devido a baixa solubilidade (VAZ *et al.*, 2010).

Segundo Vaz *et al.*, (2010), os sais de alumínio e ferro não são desejáveis ambientalmente, pois o lodo produzido pode conter íons solúveis que comprometem a saúde humana, sendo necessário buscar coagulantes mais compatíveis, como a semente de moringa oleífera, a qual possui propriedades coagulantes efetivas que não são tóxicas aos humanos e animais. Já Guedes, Pereira e Lena (2004) especifica que as reações de hidrólise contendo íons de alumínio têm sido pesquisadas com o intuito de esclarecer os mecanismos que regem a coagulação de águas de precipitação pluvial que escoam sobre solos de cultivo (partículas argilosas de cargas negativas), visando a utilização da água ao abastecimento público, ao qual no estudo mostra a preponderância do papel de espécies como $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$, $[Al_{54}(OH)_{144}]^{18+}$, e $AlO_4Al_{12}(H_2O)_{12}(OH)_{24}^{7+}$ sobre o dos íons Al^{3+} .

Já Baird (2002), indica que pesquisas realizadas no Canadá e Austrália, publicadas em meados dos anos 90, mostram que o consumo de água potável com mais de 100 ppb de alumínio pode ocasionar danos neurológicos, como perda de memória e um possível aumento na incidência da doença de Alzheimer. A biocumulação também é associada ao aumento de casos de Alzheimer, à demência senil, ao qual foram verificados uma correlação entre o aumento da doença com os níveis de água de abastecimento, no entanto, não há indicação de casos carcinogênicos para o elemento. O alumínio metálico e seus compostos causam baixa toxicidade aguda, variando o LD₅₀ (dose letal) oral de algumas centenas a 1000 mg de alumínio por kg de peso corporal por dia. Também ocorre intoxicação sobre o cérebro (encefalopatia) e o esqueleto (osteomalacia) em doentes hemodialisados (ALVES, 2010).

As disposições inadequadas dos resíduos de ETA estão associadas aos aspectos visuais desagradáveis no manancial receptor e ao uso da água a jusante como fonte de abastecimento de outras comunidades e para o sistema de irrigação. O potencial de toxicidade dos resíduos gerados é decorrente principalmente do tipo de solo da bacia ou do manancial captado, do tipo de ocupação da área da bacia hidrográfica (pecuária, agricultura e industrial), das características dos produtos químicos aplicados, destacando a presença de diversos metais e compostos orgânicos presentes inicialmente na água bruta ou gerados em função do uso de oxidantes, forma de remoção e tempo de permanência dos resíduos nos decantadores, características hidráulicas, físicas, químicas e biológicas do corpo receptor (FADANELLI e WIECHETECK, 2010).

Segundo Echart e Cavalli-Molina (2001), o sul do Brasil apresenta uma alta acidez do solo associada à alta concentração de alumínio, representando dificuldades de adaptação de diversos cereais, principalmente pela complexa química do metal, que se apresenta tóxico a alguns tipos de plantas. Essa toxicidade do Al à planta resulta em uma inibição do crescimento da raiz, em danos do sistema radicular, podendo conduzir à deficiência mineral e estresse hídrico.

A toxidez causada por alumínio é um fator limitante da produção de grãos nas regiões do Brasil cobertas por vegetação de cerrado, onde predomina o Latossolo, com características de solo ácido, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC), alta saturação por alumínio trocável e teores muito baixos de fósforo disponível às plantas. Causando a redução da taxa de

crescimento radicular de plantas sensíveis, tem sido considerado o principal efeito de níveis tóxicos de alumínio, afetando o alongamento e a divisão celular. Essa restrição causa a diminuição da capacidade da planta de obter água e nutrientes do subsolo, em virtude do enraizamento superficial, tornando-a, portanto, menos produtiva e mais susceptível à seca (FERREIRA, MOREIRA e RASSINI, 2006).

A toxicidade do alumínio para a produção agrícola é mais comum em solos com pH em água abaixo de 5,5, mas é particularmente severa em pH abaixo de 5, ao qual a situação em que a solubilidade do alumínio aumenta acentuadamente e representa mais de 50% da CTC do solo. Em baixas concentrações o alumínio é considerado um elemento essencial para as espécies vegetais, podendo estimular o crescimento de algumas plantas. No entanto, os mecanismos pelos quais as pequenas quantidades de alumínio beneficiam o crescimento das plantas ainda não são bem claros, podendo ser diferente para cada cultivar e para cada meio de crescimento (FERREIRA, MOREIRA e RASSINI 2006).

Os efeitos benéficos de pequena quantidade de alumínio para o crescimento das plantas incluem: o aumento da solubilidade e na disponibilidade de ferro, resultante da acidez provocada pelo alumínio; a correção ou prevenção da deficiência interna de ferro, pelo deslocamento deste elemento, pelo alumínio, de sítios em que ele é metabolicamente inativo e bloqueio de cargas negativas da parede celular, promovendo maior absorção de fósforo (FERREIRA, MOREIRA e RASSINI 2006).

Os mecanismos fisiológicos responsáveis pela tolerância ao alumínio podem variar entre espécies e cultivares, podendo ser mecanismos controlados por diferentes genes, por meio de diferentes rotas bioquímicas. As culturas tolerantes devem ser capazes de prevenir a absorção de alumínio, ou de complexá-lo após sua absorção (FERREIRA, MOREIRA e RASSINI 2006).

Os mecanismos de tolerância ao elemento alumínio para os cultivares são (FERREIRA, MOREIRA e RASSINI 2006):

- A capacidade das plantas de elevar o pH da rizosfera e conseqüentemente de reduzir a solubilidade do alumínio. São encontradas em cultivares de trigo, de cevada, de arroz, de ervilha e de milho, tolerantes à toxicidade e aumentam o pH

da solução nutritiva e conseqüentemente, reduz a solubilidade do elemento alumínio;

- A capacidade de possuir baixa CTC na raiz, portanto, uma maior afinidade por cátions monovalentes, de modo que acumule, assim, uma menor concentração de alumínio em suas raízes, o que pode ser visualizado em gramíneas que são mais tolerantes que leguminosas;
- A capacidade das plantas de produzir elevados teores de ácidos orgânicos responsáveis pela complexação do alumínio como podem ser verificadas nas folhas mais velhas da ervilha, que podem apresentar mais de 10.000 mg L⁻¹ de alumínio;
- A capacidade das plantas de secretar mucilagem em presença de alumínio que pode ser ocasionado pelas reações de troca de alumínio e as cargas negativas do ácido poliurônico, que é um dos principais constituintes da mucilagem;
- Capacidade das plantas de utilizar os nutrientes em presença de alumínio, principalmente fósforo e cálcio. Os cultivares submetidos a níveis tóxicos de alumínio acumulam fósforo no sistema radicular em virtude de uma reação - precipitação entre alumínio e fósforo nas raízes, sobretudo na parede das células epidérmicas e corticais. Já o cálcio apresenta com teores reduzidos nos tecidos de certas plantas cultivadas sob níveis tóxicos de alumínio.

O ferro (Fe) é encontrado naturalmente, sendo caracterizado como um metal branco prateado, maleável, reativo e facilmente oxidável. Encontrado nos estados mais comuns os estados de II (Fe²⁺) e III (Fe³⁺), é essencial no uso industrial, como metalurgia, siderurgia, fabricação de tintas e abrasivos, soldagem de metais e principalmente produção de aço (DELGADINHO, 2014)

O ferro é um nutriente essencial para as funções fisiológicas de animais e plantas. Nos mamíferos, o mineral é um componente para auxiliar na respiração e a produção de energia na mitocôndria e é importante para a biogênese mitocondrial (LEE *et al.*, 2015). Também, crescimento celular, função eritropoiética, metabolismo oxidativo e respostas imunes celulares (GANZ e NEMETH, 2006).

A presença do excesso de ferro no organismo humano causa danos a saúde, podendo levar a doenças hepáticas crônicas, metabólicas, síndromes e diabetes (LEE *et al.*, 2015), com deposição do elemento no fígado e em outros órgão tais como coração, pâncreas e da glândula pituitária. Se não for tratada, a lesão tecidual devido ao excesso de ferro acabará por levar a disfunção de órgãos. Em geral, os danos no fígado (fibrose hepática, cirrose) ocorrem quando a concentração de ferro no fígado é aumentada para mais de 10 vezes o normal, um teor de ferro associado à ferritina no soro superiores a 1000 ng/ml. É muito menos claro se os menores graus de sobrecarga de ferro causar qualquer doença clínica ou acelerar coexistindo processos de doença. (GANZ NEMETH, 2006)

Estudos revelam que em seres humanos adultos com sobrecarga de ferro devido a hemocromatose hereditária (HH) têm uma elevada prevalência de diabetes e intolerância a glicose e a também associações estreitas entre hiperferritinemia e ambos síndrome metabólica e diabetes tipo 2 na população em geral não-HH (CHOI *et al.*, 2013). Segundo Delgadinho (2014), a HH é uma doença autossômica recessiva que altera o funcionamento normal do metabolismo do ferro, onde há a deposição em vários tecidos e órgãos. Essa deposição se dá pelo aumento da absorção intestinal de ferro, associada na maioria das vezes, a mutação do gene HFE, gerando o comprometimento dos órgãos como coração (cardiomiopatia, arritmias cardíacas), pâncreas (diabetes mellitus tipo II), fígado (fibrose, cirrose hepática), glândulas pituitárias (hipogonadismo) e pele (escurecimento da pele).

Em relação à toxicidade em plantas, o ferro em altas concentrações acumula este elemento no tecido, exibindo folhas amareladas e/ou bronzeamento com escurecimento das raízes. A “placa de ferro” criada na superfície radicular pode ainda causar desbalanços nutricionais nas plantas induzindo deficiência de alguns minerais essenciais tais como P, Ca, K, Mg e Zn, causando severas reduções no crescimento e produtividade das plantas, podendo danificar estruturas, como o DNA, as proteínas e lipídeos (JUCOSKI *et al.*, 2016; ALEXANDRE *et al.*, 2012).

Nas plantas de *Nicotiana plumbaginifolia*, cultivadas em sistemas hidropônicos, o excesso de ferro levou a queda de 40% na atividade fotossintética e 30% no conteúdo celular de ascorbato e glutathione (dois agentes antioxidantes) (STEIN, 2009). A *Eugenia uniflora*, conhecida como pitangueira, encontrada em regiões na Guiana, Uruguai e Brasil, caracterizada por ser uma espécie arbórea de pequeno porte. Que, no país encontra-se em

regiões que abrigam usinas minero-metalúrgicas responsáveis pela emissão de poluentes tóxicos, como gases tóxicos e minério de ferro finamente pulverizado. No entanto há poucas informações na literatura dos efeitos que esse o ferro possa trazer em espécies vegetais tropicais, como é o caso da pitangueira, em relação a absorção, acúmulo e toxicidade das espécies em ambientes impactadas por ferro (JUCOSKI *et al.*, 2016)

4.7 Destino final do lodo de ETA

Em relação ao destino final empregado atualmente para lodos de ETA, é aplicado o processo de filtragem e a separação gravitacional como os métodos de tratamento de maior frequência. A remoção da água e diminuição do volume, são técnicas empregadas a fim de obter um lodo no estado sólido ou semi-sólido, com menor quantidade de água, gerando menor custo de destinação (JULIO, SANTOS e OROSKI, 2009).

A primeira etapa do tratamento do lodo consiste no pré-adensamento da água de lavagem dos filtros, com o lodo dos decantadores, sendo o sobrenadante recirculado na ETA ou descartado no manancial. O adensamento é realizado por gravidade, por flotação por ar dissolvido ou adensadores mecânicos. O lodo adensado é encaminhado para as unidades de desaguamento final, que podem ser constituídas por centrífugas, filtros-prensas de esteira ou placas, dentre outros. O método de desaguamento não mecânico consiste em leitos de secagem e lagoas de lodos, para a decantação, percolação (drenagem) e evaporação para obter a concentração de sólidos desejada (JULIO *et al.*, 2009).

A recuperação do coagulante também pode ser aplicada no tratamento do lodo da ETA e consiste na solubilização das espécies de alumínio ou ferro que possuem o potencial de coagulação, que pode ser realizada através de via ácida, via alcalina, extração com solventes orgânicos e extração com quelantes (PRIM, 2011).

A recuperação do coagulante através de via ácida é obtida através da adição de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico em lodos, de maneira a transformar os hidróxidos de alumínio/ferro em espécies químicas solúveis de alumínio ou ferro. A recuperação por via básica consiste na solubilização dos hidróxidos com a adição de hidróxido de sódio obtendo compostos denominados aluminatos. Já a recuperação por extração de solvente representa a extração seletiva do alumínio/ferro previamente solubilizado com extrato orgânico e solvente.

O processo via quelação se dá pela absorção do metal por membranas orgânicas compostas por esferas de polímeros quelantes (JULIO, SANTOS e OROSKI, 2009).

4.8 Remediação Eletrocínética

A técnica de remediação eletrocínética é também conhecida por eletromigração, processamento eletrocínético do solo e descontaminação eletroquímica, eletroremediação, eletrorestauração, ao qual se aplica uma corrente contínua de baixa intensidade na ordem de mA cm⁻² (ACAR e ALSHAWABKEH, 1993; BARD, INZELT e SCHOLZ, 2008) através do solo, para induzir a eletromigração e eletrosmose para o eletrodo onde os contaminantes são coletados (DARMAWAN, 2002).

Segundo Lageman, Clarke e Pool (2005), quando os eletrodos inertes são colocados na água e uma corrente contínua é introduzida, reações ocorrem no ânodo e cátodo de acordo com as equações (3) e (4), respectivamente.



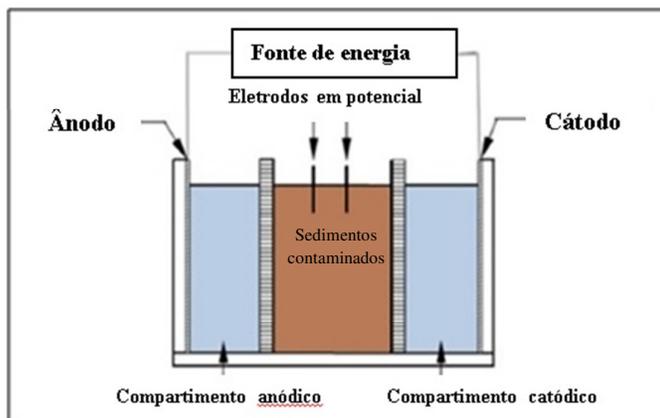
No ânodo, ou eletrodo positivo, elétrons são retirados das moléculas de água, formando oxigênio gasoso e prótons (H⁺). Estes migram pelo eletrólito até o cátodo, que recebe os elétrons liberados via um circuito externo e os doa para a solução, formando íons hidroxila e gás hidrogênio (Eq. (4)).



Segundo as reações, ocorre a geração de prótons no ânodo e íons hidroxila no cátodo, estando em equilíbrio e sem nenhuma mudança substancial no pH do eletrólito. Em um eletrólito líquido, ocorre mistura suficiente, de tal forma que as alterações de pH locais ao redor do ânodo e do cátodo são difíceis de detectar a menos que os eletrodos estejam bem separados. Em solos, lodo, concreto e géis, a mistura é reduzida ou eliminada, de modo que a área em torno do ânodo torna-se ácida e a área à volta do cátodo torna-se alcalina. Isso ocorre devido à inibição da remistura do eletrólito e possui um impacto significativo sobre o processo no solo.

Segundo Rosestolato, Bagatin e Ferro (2015), os contaminantes solubilizados no solo migram para os eletrodos que, por sua vez, estão relacionados com o campo elétrico aplicado. Para Lageman, Clarke e Pool (2005), os íons contaminantes migram sob a influência do potencial aplicado (eletromigração) aos seus respectivos eletrodos (ânodos para ânions, cátodos para cátions), (Figura 2).

Figura 2 – Representação esquemática do método de remediação eletrocínética



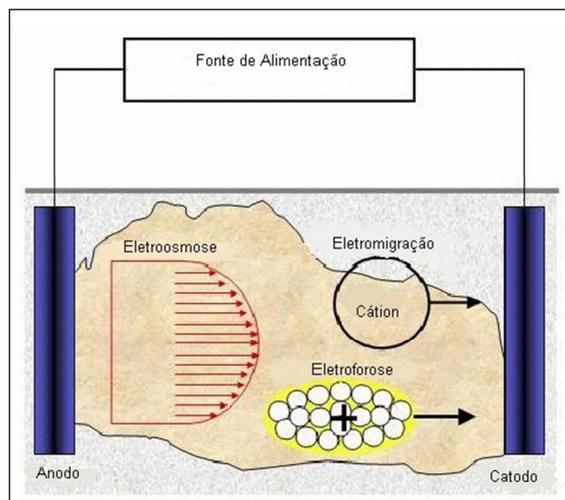
Fonte: Adaptado de Iannelli *et al.*, 2015.

O campo elétrico induz o transporte de metais através dos eletrodos, e na técnica ocorre três principais mecanismos de transporte, a eletromigração (movimento de espécies iônicas), a eletro-osmose (circulação de fluido intersticial) e a eletroforese (movimento de partículas carregadas e coloides) (IANNELLI *et al.*, 2015).

A eletromigração constitui-se na migração de espécies iônicas presentes no vazio do solo, no campo elétrico criado, movendo os cátions em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo (GUARACHO, 2005). Na eletroforese, são partículas de íons maiores, como moléculas de proteínas ou partículas coloidais que migram. Se uma força elétrica for aplicada a uma massa de solo, os coloides carregados serão atraídos eletrostaticamente a um dos eletrodos (FONINI, 2008). A eletro-osmose representa um complemento da eletroforese, onde suas fases, estacionárias e móveis, estão trocadas com relação às estabelecidas para a eletroforese, ou seja, é um transporte por meio de capilares. Esse processo pode ser considerado como um capilar genérico, obtendo-se desta forma a pressão osmótica ou o volume do líquido transportado por unidade de tempo. Além, a migração se torna mais eficaz

quando os compostos transportados estão carregados ionicamente (ASSIS, 2010) A Figura 3 demonstra o processo de aplicação típica de fenômenos eletrocinéticos.

Figura 3 – Representação esquemática dos tipos de fenômenos eletrocinéticos.



Fonte: GUARACHO (2005).

Segundo Iannelli *et al.*, (2016), os metais podem estar presentes como íons solúveis, ou como óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos ou outros complexos orgânicos e inorgânicos ligados a partículas de sedimentos que podem ser mobilizados enquanto estão em formas iônicas ou ligadas aos complexos polares celulares.

O processo eletrocinético possui uma abordagem interessante, pois é potencialmente capaz de permitir resultados semelhantes em laboratório e/ou em campo, mas com níveis substancialmente mais elevados de sustentabilidade e aceitabilidade, (ROSESTOLATO BAGATIN e FERRO, 2015) sendo uma grande promessa para descontaminação de solos, pois possui uma alta eficiência de remoção em um curto espaço de tempo para solos com baixa permeabilidade (KIM *et al.*, 2015).

Segundo Sah e Chen (1998), que descreve o processo referente à descontaminação de solo, os poluentes de metais pesados estão na forma iônica no solo. Quando os poluentes de metais pesados presentes no solo estão em formas iônicas, esses íons são atraídos pela força elétrica estática de colóides do solo, sendo que ao natural, o solo já é composto por cargas negativas. A atração de íons metálicos para os colóides do solo depende principalmente da eletronegatividade do solo e a energia de dissociação dos íons. Através de processos de

permuta de íons, os poluentes metálicos podem ser atraídos e reduzir a concentração eficaz no solo, diminuindo assim o efeito para os organismos e a mobilidade dos poluentes.

A técnica de remediação eletrocinética vem ganhando atenção nos últimos anos. Estudos de Cherifi, Hazourli e Ziati (2009) investiga sistematicamente o efeito do teor inicial de água de lodo de ETA e o aquecimento na reabilitação eletrocinética de lodo contaminado com alumínio. Sendo os primeiros testes voltados para o efeito da variação do teor inicial de água em lodo sob uma temperatura ambiente e os últimos, sob o efeito do aquecimento na remediação eletrocinética em condições de saturação constante e tensão aplicada.

O lodo representa um problema ambiental, sendo que o uso extensivo na agricultura pode levar a liberação de alumínio que contamina solo e águas próximas. Além de desempenhar um papel causal na encefalopatia da diálise e estudos epidemiológicos sugerem uma possível ligação entre a exposição a este metal e uma maior prevalência da doença de Alzheimer. A remediação eletrocinética é utilizada por Cherifi *et al.*, (2011), como técnica para a recuperação do lodo de ETA com um elevado teor de Al com ácido acético ou cítrico introduzida na câmara do cátodo para a neutralização de OH^- gerada no eléctrodo, e Al (III) pode ser recuperado próxima do cátodo.

Outros estudos feitos por Cherifi *et al.*, (2016) em estações de tratamento de água municipal da Argélia, que geram cerca de 1.000.000 m^3 de lodo anualmente, discutem as características do lodo de tratamento de água potável contendo um alto teor alumínio. A proposta da aplicação do tratamento pelo método de remoção eletrocinética para a remoção do alumínio presente nos lodos através da variação do tipo de solução contida no compartimento do cátodo e modificando o tempo de tratamento para otimizar a eficiência do processo.

4.9 Planejamento experimental multivariado

O planejamento experimental é uma estratégia para adquirir conhecimento de um sistema baseado em dados experimentais e não em dados teóricos. Pode ser utilizado para investigar um fenômeno ou para melhorar o desempenho de um processo (BRERENTON, 2003).

A escolha do planejamento ideal depende do estágio de investigação em que se encontra um

estudo. O primeiro estágio de investigação é a triagem, quando há muitas variáveis envolvidas ao processo, sendo necessário reconhecer quais são realmente significativas. O último estágio é o da otimização, em que já são conhecidas as variáveis importantes e deseja-se melhorar o desempenho do processo (LUNDSTEDT *et al.*, 1998). O Quadro 5 mostra tipos de planejamento e objetivos.

Quadro 5 – Tipos de planejamento experimental

| Planejamento | Objetivos | Número de fatores |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|
| Plackett-Burman | Triagem | 8-35 |
| Planejamento fatorial | Triagem | 2-9 |
| Planejamento fatorial fracionário | Triagem | 3-13 |
| Box-Behnken | Otimização | 3-6 |
| Composto Central | Otimização | 2-6 |
| D-Optimal | Triagem/ Otimização | 2-9 |
| Simplex | Triagem/ Otimização | 3-6 |
| Mistura | Triagem | 3-20 |

Fonte: Autor. (Adaptado de BRERETON, 2003).

Na quimiometria são utilizados alguns termos próprios, com intuito de simplificar a comunicação:

- Domínio experimental – é a área investigada, definida pelos fatores;
- Fatores (ou Variáveis Independentes) – são as variáveis envolvidas no processo que podem ser alteradas independentemente umas das outras;
- Variável contínua – são variáveis independentes que podem ser mudadas continuamente, como pH, concentração de sal, etc;
- Variável descontínua – são variáveis qualitativas, tipo de catalisador, por exemplo;
- Níveis – são os valores máximos e mínimos dos fatores em um planejamento experimental;
- Resposta – são os valores medidos como resultados dos experimentos.

4.9.1 Planejamento Box-Behnken

A metodologia de superfície de resposta, como o Box-Behnken (BBD) é uma ferramenta poderosa para a otimização dos parâmetros de um tratamento. O método gera um modelo matemático que consegue prever a condição ótima de operação de processos de remoção de poluentes (TAK et. al, 2015). Na equação (5) é descrito o número de experimentos que demandam para a execução do BBD.

$$N = 2K(K-1) + C_0 \quad (5)$$

Em que N representa o número total de experimentos, K representa o número de variáveis independentes, o C_0 representa o número de amostras centrais, que são utilizadas para determinação do erro experimental. A técnica de BBD tem por objetivo avaliar correlações lineares. O modelo matemático generalizado é descrito na Equação 6:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + e_i \quad (6)$$

Em que Y é a resposta, X_i e X_j são as variáveis independentes, β_0 é o coeficiente de interseção do modelo, ou seja, é a média do domínio experimental; β_j , β_{jj} e β_{ij} são respectivamente coeficientes de interação linear, quadrática e de segunda ordem; k é o total de variáveis independentes; e e_i é o erro experimental (THIRUGNANASAMBANDHAM, SIVAKUMAR e MARAN, 2015).

5 METODOLOGIA

O presente capítulo aborda os procedimentos técnicos que foram utilizados, bem como as análises físico-químicas e análises em termos de planejamento experimental (tratamento de dados) necessárias para que os objetivos do estudo sejam alcançados.

5.1 Amostragem do lodo de ETA.

Em um primeiro momento entrou-se em contato com as unidades da CORSAN de Guaporé e Arroio do Meio, solicitando uma amostra do lodo oriundo dos processos de coagulação, floculação e decantação das companhias (Ofícios 030/PROPEX/UNIVATES e 031/PROPEX/UNIVATES, respectivamente). Essas duas unidades foram selecionadas pela facilidade de contato com elas.

Decorrida a autorização por parte da CORSAN, a amostragem (Figura 4) foi realizada em dias de limpeza do tanque do decantador, no caso de Arroio do Meio (fevereiro/2016) e em Guaporé (Janeiro/2016) por funcionário da empresa do município selecionado pela Companhia (1); retirando o lodo acumulado no fundo do tanque decantador com uma haste

contendo um recipiente na ponta do cabo (2); e coletando a amostra (3), para acondiciona-la em um três recipientes de plástico de 5L cada (4).

Figura 4 – Etapas de coleta do lodo na ETA de Arroio do Meio.



Fonte: Autor.

Colhida a amostra, o lodo foi encaminhado aos laboratórios de Química da Univates e acondicionados a 4 °C até a sua utilização.

5.2 Descontaminação dos materiais

Antes e após as análises, todos os materiais foram lavados e descontaminados para evitar a contaminação cruzada dos analitos.

Todo o material sem resíduos, vidro ou plástico, foi lavado com água e detergente utilizando a escova.

Após a limpeza prévia do material, vidro ou plástico foram mergulhados na respectiva solução ácida de descontaminação, permanecendo pelo período de no mínimo 24 h. As vidrarias foram descontaminadas em solução aquosa de HNO₃ 1% (v/v) e os materiais plásticos foram postos em solução de HNO₃ 10 % (v/v) em etanol.

Após, o material retirado da solução, foi enxaguado com água ultrapura e armazenado em local determinado.

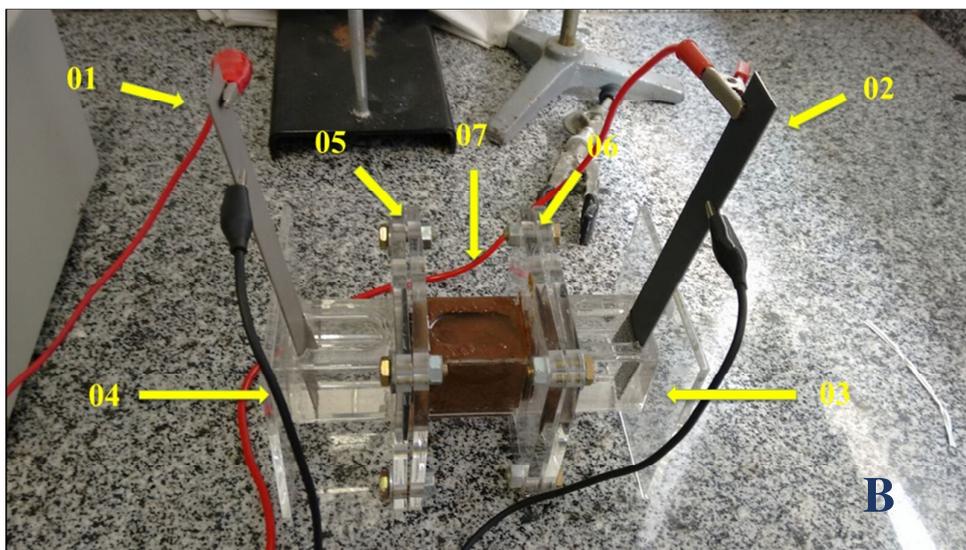
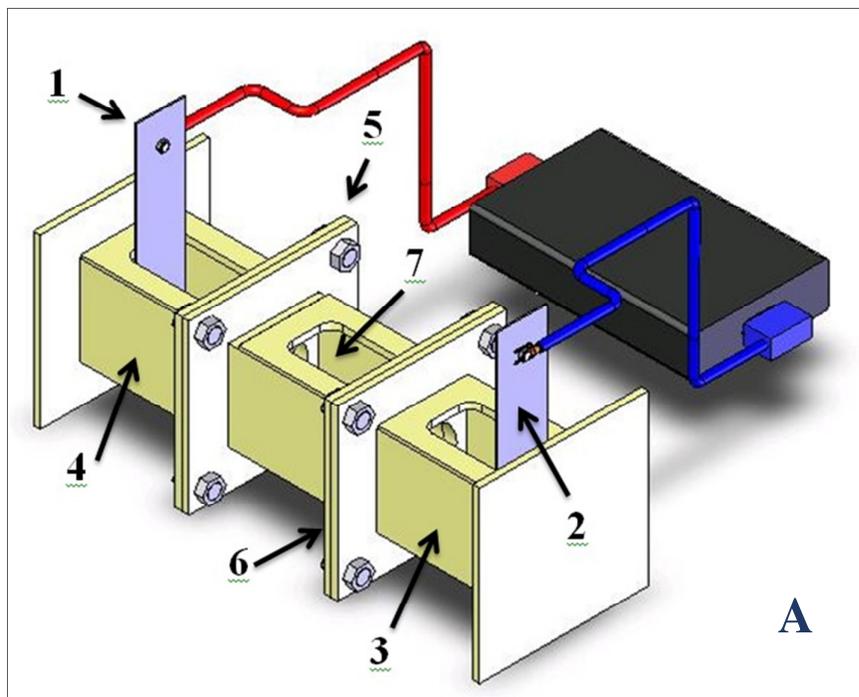
5.3 Remediação eletrocinética

O tratamento eletroquímico foi realizado com o arranjo experimental mostrado na Figura 5. Ele consiste em três seções de $4 \times 4 \times 4,5$ cm confeccionadas em acrílico, com aproximadamente 72 mL de capacidade para cada compartimento. No centro, colocou-se a amostra a ser remediada, e nas extremidades deste reator são posicionados dois compartimentos, ambos contendo solução de Na_2SO_4 3%. No compartimento anódico foi inserida uma placa de titânio e rutênio ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, DSA), que serviu como ânodo, enquanto que no compartimento catódico é inserida uma placa de Ti, que serviu como cátodo. Nesta câmara é extraída a solução de Na_2SO_4 3% juntamente com os contaminantes.

Escolheu-se os eletrodos de Ti e Ti/Ru por razões práticas e econômicas. Eles são relativamente inertes no meio e às condições aplicadas ao processo. Cada eletrodo possui uma área de 80 cm², com 15 cm² de contato com a solução de Na_2SO_4 . Os eletrodos foram previamente lavados com água deionizada, imersos em solução de HCl 5% (v/v) por um período de 10 minutos e novamente lavados com água deionizada. Foi aplicada uma diferença de potencial (fontes: ICEL Manaus OS-7000 e ICEL Manaus OS-7000) entre os eletrodos durante um período, determinados de acordo com a matriz de planejamento, assim como a quantidade de eletrólito que foi adicionada ao lodo seco a fim de fornecer a condutividade ao meio reacional. Membranas catiônicas e aniônicas foram introduzidas entre a amostra contaminada e os compartimentos catódico e anódico, respectivamente. A membrana aniônica (Selemion AMV) e catiônica (Selemion CMV) possuem 12,57 cm² de área de contato, e espessura 100 µm. Ao final do processo de remediação eletrocinética, os eletrodos serão lavados, enquanto que uma amostra do lodo sofreu digestão para a posterior quantificação de Al e Fe residuais.

A avaliação da eficiência do método foi realizada através da diferença da quantidade de contaminantes após o processo de remoção eletrocinética, em relação à quantidade inicial presente no lodo de ETA in natura.

Figura 5 – (A) Desenho esquemático. (B) Arranjo experimental. 1: cátodo; 2: ânodo; 3: compartimento anódico; 4: compartimento catódico; 05: membrana catiônica; 06: membrana aniônica; 07: lodo contaminado.



Fonte: Autor.

5.4 Análise multivariada

Para otimizar das condições do processo de remoção de Al e Fe, foi utilizado o planejamento experimental Box-Behnken. Os três fatores independentes analisados foram o potencial aplicado, o tempo de eletrólise e a quantidade de eletrólito. A montagem da matriz experimental, bem como o tratamento de dados foi realizada com o auxílio do software The Unscrambler X (CAMO).

Utilizou-se a metodologia BBD para se adquirir o modelo multivariado e buscar a análise de variância ANOVA a fim de validar o modelo, ou seja, verificando se o modelo apresenta significância ou não para a remoção de alumínio e ferro.

5.5 Procedimento para limpeza e regeneração das membranas

Para a realização da limpeza e regeneração das membranas catiônicas e aniônicas (Figura 6) foi realizado o seguinte procedimento:

- Em um béquer, adicionou-se uma solução de HCl 5% às membranas catiônica e aniônica, deixando-as submersas por 45 min;
- Após o tempo transcorrido, retirou-se as membranas da solução e realizou-se a lavagem das mesmas com água deionizada;
- Em um béquer, adicionou-se uma solução de NaCl 5% às membranas catiônica e aniônica, deixando-as submersas por 30 min;
- Após foi realizada novamente uma lavagem com água deionizada e preparada uma terceira solução, composta por sulfato de sódio (Na_2SO_4) a concentração de 3%.

Figura 6 – Membranas catiônicas e aniônicas regeneradas.



Fonte: Autor

5.6 Digestão da amostra

Previamente ao processo de digestão, a amostra de lodo foi filtrada a vácuo e seca em mufla a 120 °C por 24 h. O processo de digestão da amostra foi realizado nos laboratórios da UNIVATES de acordo com o método EPA 3050B (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015) após a realização dos experimento:

- Pesou-se 1,0 g de lodo seco e transferiu-se para o tubo de digestão;
- Adicionou-se 10 mL de solução de HNO₃ 1:1;
- Aqueceu-se a amostra até 95 °C, refluxando por 10 a 15 min sem ebulição;
- Resfriou-se a amostra e adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado;
- Aqueceu-se a amostra até 95 °C, refluxando por 30 min;
- Com a geração de gases nitrosos (marrom), repetiu-se a adição de 5 mL HNO₃ concentrado até não haver mais a formação de NO₂ (marrom) durante o aquecimento;
- Deixou-se evaporar a solução até reduzir o volume para aproximadamente 5 mL (sem ebulição), por no máximo 2 horas;
- Resfriou-se a amostra (banho de água), e adicionou-se 2 mL de H₂O e 3 mL de H₂O₂ 30%;
- Aqueceu-se até a efervescência diminuir (com cuidado para que a efervescência não seja rigorosa, evitado perdas);

- Continuou-se a adição de H_2O_2 em alíquotas de 1 mL (sob aquecimento) até a efervescência ser mínima ou até a aparência da amostra não mostrar modificação.

Importante: Não foi adicionado mais do que 10 mL de H_2O_2 30% no total.

- Aqueceu-se a solução até redução de volume para aproximadamente 5 mL (sem ebulição), máximo 2 horas;
- Para determinações por FAAS, adicionou-se à solução final (volume de 5 mL anterior, sem diluição) 10 mL de HCl concentrado e aqueceu-se por 15 minutos (sem ebulição);
- Filtrou-se a solução e diluiu-se a 50 mL com H_2O .
- Removeu-se resíduos sólidos por filtração ou centrifugação.

5.7 Quantificação do teor de alumínio e ferro no lodo por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS)

Com a etapa de digestão concluída, a quantidade de alumínio e ferro presente nas amostras foi analisada pela técnica de FAAS no Cento Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos (CTTPA) do Parque Científico e Tecnológico Univates (Tecnovates), utilizando o equipamento Pin AAcle 900T (Perkin Elmer), controlado pelo software Win Lab 32 for AA (Perkin Elmer).

Para a medição dos elementos ferro e alumínio foram utilizados os seguintes parâmetros, sendo que as duas lâmpadas utilizadas foram de cátodo oco.

Para a leitura ferro foi utilizado:

- Comprimento de onda 248,33;
- Slit 0,2 nm;
- Vazão de Ar 10 L/min;
- Acetileno 3,62 L/min;
- curva de calibração com 1 a 50 mg/L;
- $R^2 = 0,998369$.

Para o alumínio foi medido com:

- Comprimento de onda 309,27;
- Slit 0,7 nm;
- Vazão de Óxido nitroso 6 L/min;
- Acetileno 9,84 L/min;
- R^2 de 0,999158;
- curva de calibração de 5 a 100 mg/L.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em laboratórios abordando a metodologia de remediação eletrocinética em lodo de ETA. Os resultados obtidos foram baseados na matriz experimental do método de superfície de resposta Box-Behnken.

6.1 Planejamento experimental Box-Behnken

Primeiramente foi montada a matriz do planejamento experimental (Tabela 1), sendo que as escolhas dos fatores e seus respectivos valores foram baseados em trabalhos realizados em remediação eletrocinética. São necessários 12 experimentos para o planejamento BBD para avaliação de três fatores – potencial aplicado (V), tempo de eletrólise (dias) e quantidade de eletrólito (%) – além da triplicata do ponto central, usada para a estimativa do erro experimental, totalizando 15 experimentos.

Tabela 1 – Matriz experimental dos testes do processo de remediação eletrocinética.

| BBD Experimento* | Fatores | | |
|------------------|------------------------|--------------|----------------|
| | Potencial aplicado (V) | Tempo (dias) | Eletrólito (%) |
| 1 (03) | 20 | 01 | 90 |
| 2 (CP 01) | 20 | 04 | 80 |
| 3 (09) | 05 | 01 | 80 |
| 4 (10) | 35 | 01 | 80 |
| 5 (08) | 35 | 04 | 90 |
| 6 (02) | 20 | 07 | 70 |
| 7 (07) | 05 | 04 | 90 |
| 8 (05) | 05 | 04 | 70 |
| 9 (CP 02) | 20 | 04 | 80 |
| 10 (01) | 20 | 01 | 70 |
| 11 (11) | 05 | 07 | 80 |
| 12 (06) | 35 | 04 | 70 |
| 13 (04) | 20 | 07 | 90 |
| 14 (CP 03) | 20 | 04 | 80 |
| 15 (12) | 35 | 07 | 80 |

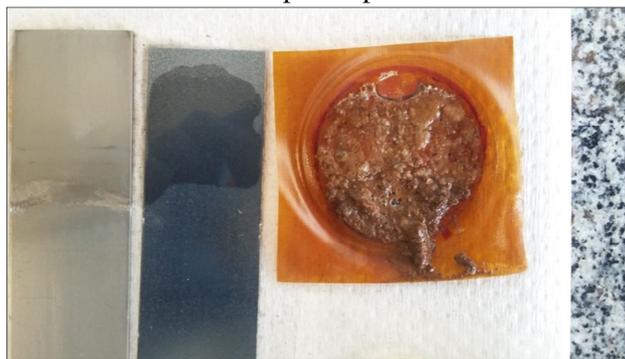
* Os números entre parênteses representam a ordem em que os experimentos foram realizados

Fonte: Autor.

Após seis experimentos realizados, foi observado que a corrente elétrica diminuiu bastante durante a realização dos experimentos, sendo esta praticamente zero após 48 h. Ou seja, houve uma diminuição da transferência de íons entre as soluções presente na célula eletroquímica. Esse efeito também foi observado no trabalho desenvolvido por Cherifi *et al.* (2016) que explica que o gradiente de potencial atinge um valor máximo no início do experimento devido à alta concentração de íons e, em seguida, a corrente diminuiu gradualmente, pois os cátions e ânions migram até seus respectivos eletrodos, onde ainda podem ser neutralizados pelos produtos das reações de eletrólise. Além disso, notou-se o acúmulo de lodo de ETA nas membranas catiônica e aniônica, causando um possível *fouling* e *scaling* das mesmas e, conseqüentemente, ter contribuído para uma menor transferência de íons.

O *fouling* se caracteriza pelo depósito de qualquer espécie sobre a superfície da membrana, provocando a diminuição da capacidade de difusão dos íons através da membrana. Essa deposição ocasiona a resistência, ocorrendo principalmente em membranas aniônicas, uma vez que compostos orgânicos são carregados negativamente. Já o *scaling* se caracteriza pela precipitação de eletrólito sólida sobre a superfície da membrana, causando pelo aumento no produto de solubilidade, ocorrendo na eletrólise da água, pela mudança de pH (BUZZI, 2012).

Figura 7 – Membrana catiônica e eletrodos pós-experimento.



Fonte: Autor

Verificou-se que no final de cada experimento, os eletrodos utilizados não sofreram desgaste quanto às condições aplicadas no processo. Assim, após a realização de um novo polimento, retoma-se as condições iniciais dos mesmos.

Assim, estudou-se a diminuição do tempo de eletrólise para um máximo 72 horas e não mais 7 dias, como era a proposta inicial do planejamento BBD Tabela 2.

Tabela 2 – Fatores e níveis utilizados no processo de remediação eletrocinética.

| Fator | Níveis | | |
|------------------------------|--------|------|----|
| | -1 | 0 | +1 |
| ddp aplicada (V) | 5 | 15 | 25 |
| Tempo de eletrólise (horas) | 15 | 34,5 | 72 |
| Quantidade de eletrólito (%) | 70 | 80 | 90 |

A Tabela 3 apresenta a nova matriz experimental gerada, incluindo os novos níveis para o tempo de eletrólise e mudança de potencial aplicado. Em virtude da mudança do equipamento utilizado, por motivos de um experimento paralelo, utilizando fontes iguais.

Tabela 3 – Matriz experimental do processo de remediação eletrocinética.

| BBD Experimento* | Fatores | | | Resposta (remoção de Al, %) | Resposta (remoção de Fe, %) |
|---------------------|---------------------------|-----------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Potencial aplicado (V) | Tempo (h) | Eletrólito (%) | | |
| 1 (05) | 15 | 15 | 70 | 42,4 | 68,4 |
| 2 (08) | 15 | 72 | 70 | 35,8 | 35,5 |
| 3 (07) | 15 | 15 | 90 | 35,3 | 28,6 |
| 4 (15) | 15 | 72 | 90 | 53,1 | 31,6 |
| 5 (03) | 05 | 43,5 | 70 | 38,7 | 32,1 |
| 6 (12) | 25 | 43,5 | 70 | 46,9 | 32,5 |
| 7 (06) | 05 | 43,5 | 90 | 48,2 | 29,6 |
| 8 (14) | 25 | 43,5 | 90 | 43,4 | 24,9 |
| 9 (11) | 05 | 15 | 80 | 56,4 | 33,4 |
| 10 (01) | 25 | 15 | 80 | 36,0 | 27,6 |
| 11 (04) | 05 | 72 | 80 | 44,0 | 27,6 |
| 12 (10) | 25 | 72 | 80 | 52,4 | 27,9 |
| CP01 (9) | 15 | 43,5 | 80 | 24,0 | 28,9 |
| CP02 (2) | 15 | 43,5 | 80 | 28,4 | 31,3 |
| CP03 (3) | 15 | 43,5 | 80 | 36,8 | 33,2 |

* Os números entre parênteses representam a ordem em que os experimentos foram realizados

Fonte: Autor.

6.2 Remoção de Alumínio

O modelo multivariado obtido para a remoção de Al do lodo expressa o erro, os fatores significativos e a influência das correlações entre as variáveis independentes na resposta obtida. A equação quadrática para os termos significativos é mostrada na Equação 1 (fatores com $p > 0,1$ foram excluídos):

$$Y = 29,73 + 7,20 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6,10 \cdot X_2 \cdot X_3 + 10,06 \cdot X_1^2 + 7,41 \cdot X_2^2 \quad (7)$$

onde X_1 , X_2 e X_3 correspondem ao potencial aplicado (V), ao tempo de eletrólise (h) e à quantidade de eletrólito (%), respectivamente. Y corresponde à remoção de Al (%).

A análise de variância ANOVA (Tabela 4) mostrou que o modelo foi significativo ($p = 0,05093$), enquanto que a falta de ajuste no modelo (*lack of fit*) não foi significativa ($p = 0,8258$). Assim, o modelo pode ser confiável para descrever a superfície de resposta adequadamente.

Tabela 4 – Análise da variância ANOVA para a remoção de alumínio.

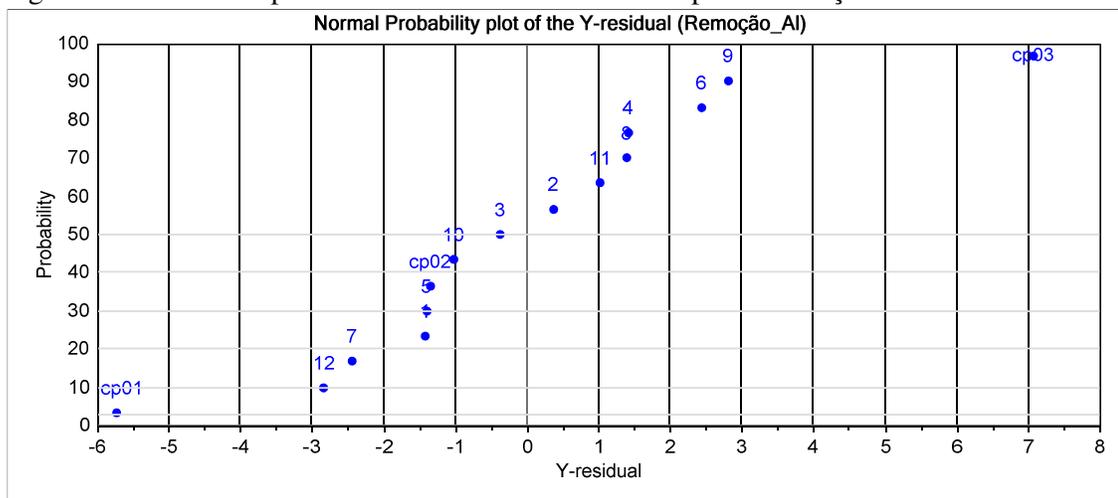
| ANOVA | Soma dos quadrados | p |
|----------------------------------|--------------------|--------|
| Sumário | | |
| Modelo | – | 0,0509 |
| Variáveis | | |
| $X1$ | – | 0,5665 |
| $X2$ | – | 0,3278 |
| $X3$ | – | 0,3002 |
| $X1 * X2$ | – | 0,0336 |
| $X1 * X3$ | – | 0,2468 |
| $X2 * X3$ | – | 0,0571 |
| $X1 * X1$ | – | 0,0114 |
| $X2 * X2$ | – | 0,0349 |
| $X3 * X3$ | – | 0,1410 |
| Verificação do modelo | | |
| Linear | – | 0,4789 |
| Interações entre 2 variáveis | – | 0,0501 |
| Quadrático | – | 0,0192 |
| Falta de ajuste do modelo | | |
| <i>Lack of fit</i> | – | 0,8258 |
| Qualidade | | |
| R^2 | 0,8948 | – |

Os efeitos lineares dos três fatores investigados não tiveram efeitos significativos ($p > 0,1$), enquanto que os fatores quadráticos do potencial aplicado ($p = 0,01143$) e do tempo ($p = 0,03494$) mostraram-se significativos, assim como as interações entre as variáveis potencial aplicado e tempo ($p = 0,03362$) e tempo e quantidade de eletrólito ($p = 0,05718$). O coeficiente de determinação (R^2) foi 0,8948, explicando 89,48% da variabilidade da resposta.

O gráfico de probabilidade normal dos resíduos de Y (Figura 8) pode ser usado para detectar *outliers*. Se os efeitos forem bem modelados, os resíduos devem conter apenas ruídos não estruturados. Aqui, os resíduos formam dois grupos (resíduos positivos e negativos).

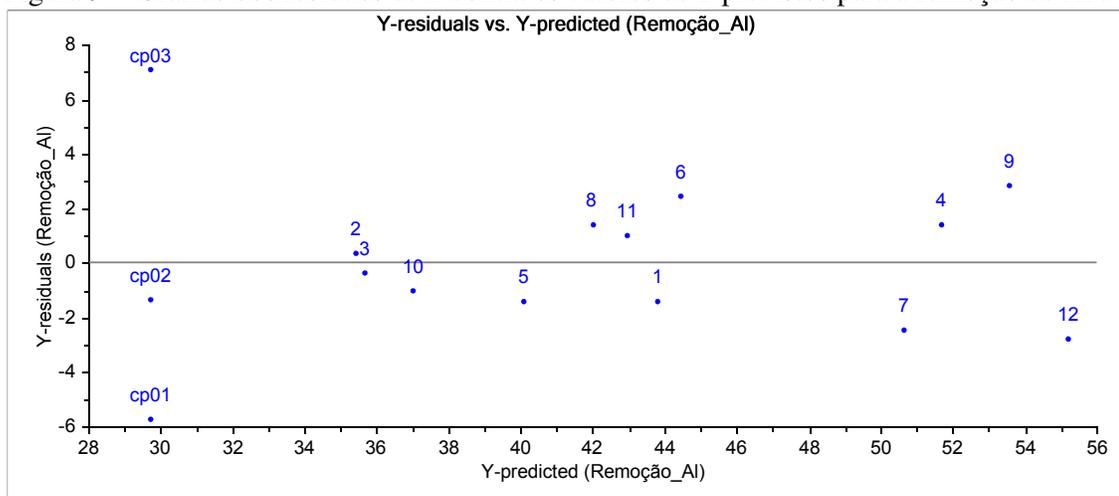
Além disso, eles ficam mais ou menos ao longo de uma linha reta, sendo que há dois residuais extremos (cp01 e cp03). Estas duas amostras, uma no canto superior direito e outra no inferior esquerdo do gráfico não seguem aproximadamente a linha reta que passa pelo restante dos pontos, desviando-se assim da distribuição normal. Esta é uma indicação de que o modelo não está descrevendo estas amostras muito bem, o que pode ser um indicativo de *outliers*.

Figura 8 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a remoção de Al.



A Figura 9 mostra o gráfico dos resíduos de Y contra os valores de Y previstos. Para o modelo prever adequadamente variações em Y , quaisquer variações residuais devem ser apenas devido ao ruído, o que significa que os resíduos devem ser distribuídos aleatoriamente. Se forem observadas estruturas sistemáticas fortes (por exemplo, padrões curvos), isto pode ser uma indicação de falta de ajuste do modelo de regressão (*lack of fit*). No gráfico, pode-se constatar que todos os resíduos estão distribuídos aleatoriamente, não apresentando estruturas sistemáticas fortes. Ou seja, não observa-se nenhum padrão claro na distribuição dos resíduos, logo, nada parece estar errado com o modelo. Ainda, apenas uma amostra fica fora da faixa de -6 a +6 (cp03), o que indica um possível *outlier*. Porém, pode-se observar também que as amostras centrais mostram bastante variação. É por isso que poucos efeitos no modelo são muito significativos, existindo uma grande quantidade de variabilidade experimental e, conseqüentemente, não pode-se considerar esta amostra como um *outlier*.

Figura 9 – Gráfico dos resíduos de Y contra os valores de Y previstos para a remoção de Al .



As superfícies de resposta mostradas nas Figura 10, Figura 11 e Figura 12 são baseadas na Eq. 7 e mostram a influência das variáveis sobre a remoção de Al, com uma variável sendo mantida constante em seu nível ótimo, enquanto altera-se as outras duas dentro do domínio experimental. As superfícies de resposta mostram, nas Figura 10 - Figura 12, as interações entre potencial aplicado e tempo, potencial aplicado e quantidade de eletrólito e tempo e quantidade de eletrólito, respectivamente.

A superfície de resposta para a remoção de alumínio não apresenta nenhum pico dentro do domínio experimental. A remoção de Al aumenta com o aumento do potencial aplicado, à medida que o tempo de eletrólise e a quantidade de eletrólito aumentam para seus valores máximos, sugerindo que o ponto ótimo para o valor do potencial aplicado encontra-se no limite superior do domínio experimental. De fato, este mesmo comportamento observa-se para as outras variáveis estudadas.

Figura 10 – Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio x diferença de potencial aplicado x tempo de eletrólise.

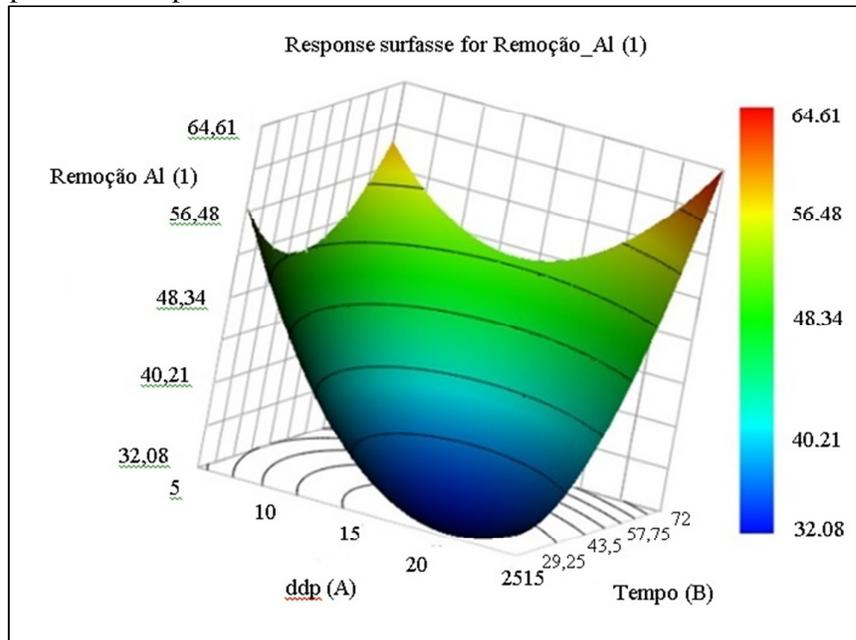


Figura 11 – Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio x diferença de potencial aplicado x quantidade de eletrólito utilizado.

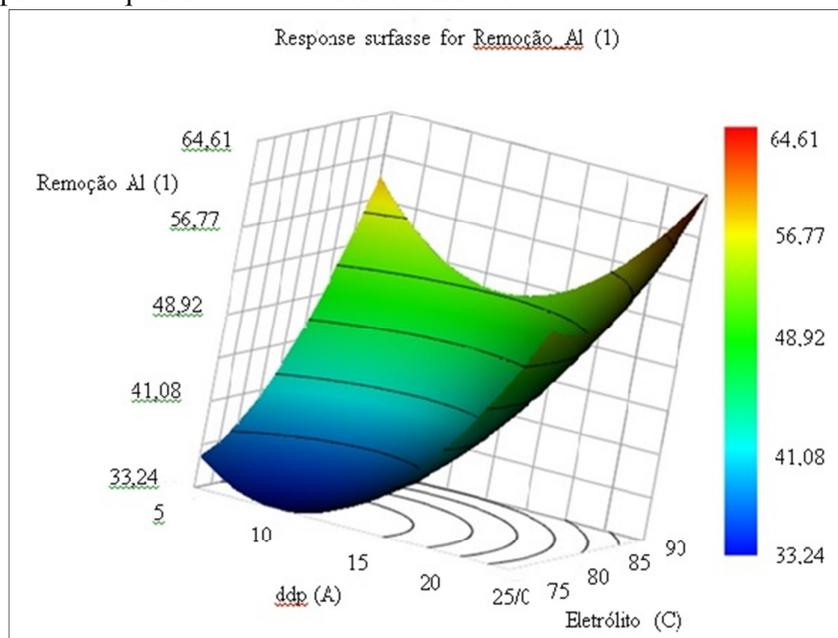
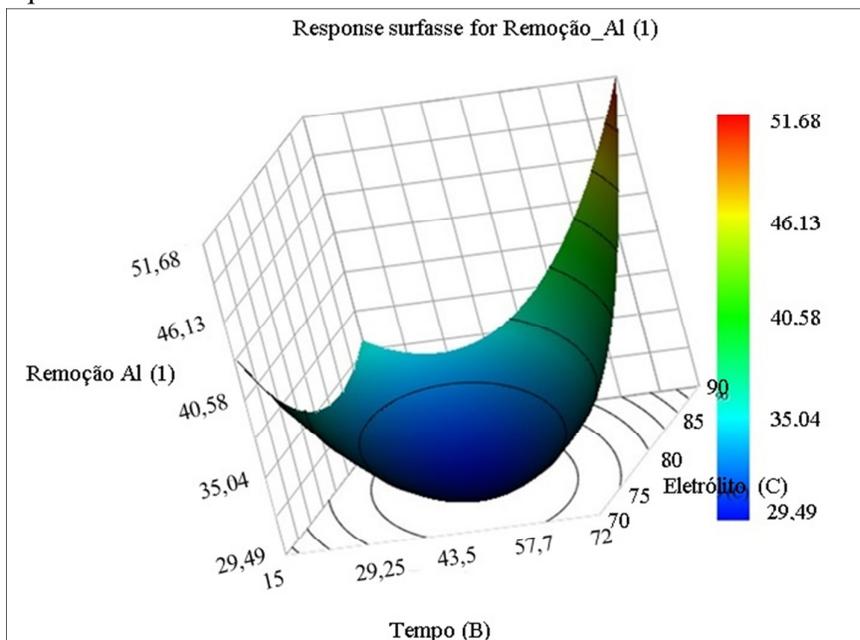


Figura 12 – Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio x tempo de eletrólise x quantidade de eletrólito utilizado.



A remoção máxima de Al estimada a partir da Eq. 7 foi de 60,5% em um potencial aplicado de 25 V, durante 72 h e contendo 90% de eletrólito.

6.3 Remoção de Ferro

A análise de variância ANOVA mostrou que o modelo não foi significativo ($p = 0,1156730$), enquanto que a falta de ajuste no modelo (*lack of fit*) foi significativa ($p = 0,0612660$). Assim, este modelo não pode ser usado para prever a condição ótima de remoção de Fe e precisou ser abandonado.

6.4 Comparação com outros trabalhos

No trabalho desenvolvido verificamos a remoção máxima encontrada na remediação do alumínio chegou a 60,5%, resultados similar ao trabalho desenvolvido por Cherifi *et al.* (2016), com remoção de 60% de alumínio coletado no compartimento catódico. O trabalho

também consiste em uma célula de três compartimentos, porém com papel filtro de fibra de vidro e não com membranas aniônicas e catiônicas.

A utilização do planejamento experimental BBD, otimizou o processo e permitiu direcionar as condições de extração para a resposta desejada, como desenvolvido por Gomes *et al.* (2013), que também utilizou a técnica para a extração de flavonoides. O planejamento experimental mostra-se como uma análise estatística que permite determinar os parâmetros utilizados que possuem efeito sobre a descontaminação do alumínio, mostrando de fundamental importância para a otimização do processo e possibilitando um menor número de experimentos. Em consequência um menor valor empregado e uma análise apurada das variáveis utilizadas no processo.

Outros trabalhos, de outras áreas vêm utilizando o planejamento Box-Behnken para a otimização de seus processos, como é o caso de Kisen, Machado e Ruotolo (2014), ao qual avalia um foto reator para degradação de resíduos contendo formol. O Morioka *et al.* (2014) que estuda a floculação de *Chlorella sp.* produzida em concentrado de dessalinização e Olivier, Silva e Motta (2007) emprego de planejamento fatorial no desenvolvimento de uma metodologia para extração de zinco de resíduos galvânicos.

Pouco tem se estudado sobre a remediação dos lodos contaminados com alumínio e ferro, sendo que os estudos são voltados aos lodos de estação de tratamento de efluentes por apresentarem maiores demandas. Trabalhos voltados a remoção desses metais em lodos de ETA, com a combinação do planejamento experimental Box-Behnken e a remediação eletrocinética não foram encontrados, o que faz com que seja impraticável uma comparação direta do projeto desenvolvido com algum já realizado.

Os trabalhos realizados por Cherifi *et al.* (2011 e 2016) são os mais próximos que podemos utilizar para o estudo da remediação eletrocinética na remoção de alumínio de lodos de ETA's. No entanto, possui objetivos diferentes, como a remoção do lodo através da variação do tipo de solução contida no compartimento do cátodo e modificando o tempo de tratamento para otimizar a eficiência do processo, investigação do lodo e suas propriedades, estudo do pH (CHERIFI *et al.*, 2016). Em outro trabalho desenvolvido, foram verificadas as concentrações das principais espécies inorgânicas, a utilização do ácido acético ou cítrico

introduzida na câmara do cátodo, o efeito da voltagem da célula e realizado experimentos com EDTA (CHERIFI et al, 2011).

7 CONCLUSÃO

A remediação eletrocinética se mostrou viável na descontaminação de lodos de ETA's com a utilização do BBD, como demonstram os resultados obtidos. O rendimento ótimo previsto foi de 60,5% para o potencial aplicado de 25 V, tempo de eletrólise de 72 h e quantidade de eletrólito de 90%.

A análise multivariada na remediação do alumínio forneceu um modelo significativo, no qual a parte quadrática, em particular, foi a mais significativa, justificando assim as experiências de otimização. Como não houve aparente falta de ajuste (*lack of fit*), nenhum *outlier*, e os resíduos não mostraram padrão claro, o modelo pode ser considerado válido e seus resultados interpretados mais detalhadamente.

Os valores dos coeficientes- β e sua significância indicam que os coeficientes mais significativos são os efeitos quadráticos do potencial aplicado e do tempo de eletrólise, assim como o efeito da interação entre potencial aplicado e tempo de eletrólise.

No entanto, o rendimento ótimo alcançado são os valores máximos do planejamento aplicado, mostrando ser necessária a realização de mais testes com maiores valores dos fatores, para a comprovação do rendimento ótimo do projeto. Visto que hoje, esse rendimento não se encontra em valores médios, e sim no ponto máximo dos fatores.

A análise multivariada na remediação do ferro não forneceu um modelo significativo, ou seja, não pode ser usado para prever a condição ótima de remoção de Fe e precisou ser descartado. Isso nos levou a observar que os valores dos fatores utilizados nos experimentos não tiveram êxito, sendo que este método não pode ser aplicado a futuras análises, devendo ser utilizados outros parâmetros.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, Yalcinb; ALSHAWABKEH, Akramn. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science Technology*, v. 27, n. 13, 1993. Disponível em <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00049a002>. Acesso em: 25 fev. 2016.

ACHON, Cali L.; BARROSO, Marcelo M.; CORDEIRO, João S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 115-122, abr/jun 2013. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n2/a03v18n2.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016.

ALEXANDRE, Juliana R.; OLIVEIRA, Maria L. F.; SANTOS, Tamires C. dos.; CANTON, Gabriela C.; CONCEIÇÃO, Juliana M. da.; EUTRÓPIO, Frederico J.; CRUZ, Zilma M. A.; DOBSS, Leonardo B.; RAMOS, Alessandro C. Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. *Natureza on line*. Santa Teresa, v. 10, n. 1, p. 23-28, 2012. Disponível em http://www.naturezaonline.com.br/natureza/conteudo/pdf/05_AlexandreJRetal_023028.pdf. Acesso em: 06 fev. 2017.

ALVES, Célia. **Tratamento de água de abastecimento**. 3. ed. rev. e amp. Porto: Publindústria, Edições Técnicas, 2010.

AQUATEC QUÍMICA S.A. **Conceitos básicos de tratamento de águas industriais**. São Paulo: Aquatec Divisão de Utilidades.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. Disponível em <<http://www.videverde.com.br/docs/NBR-n-10004-2004.pdf>> Acesso em: 19 abr. 2016.

ASSIS, O. B. G.; SILVA, E. R. O uso de técnica eletroquímica para a descontaminação de estruturas cerâmicas vítreas porosas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56 p. 355-359, 2010. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/ce/v56n340/v56n340a07.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARD, Allen J.; INZELT, Gyorgy; SCHOLZ, Fritz. **Electrochemical Dictionary**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p.385-392, 1999. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v23n3/29.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016.

BOECHAT, Cácio L. **Biorremediação de solos contaminados por metais pesados em áreas de beneficiamento de minério de ouro**. 2014. Tese (Doutorado) – Ciências do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, fev 2014. Disponível em <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/88143/000912438.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

BRAGA, Benedito; HESPANHOL, Ivanildo; CONEJO, João G. L.; BARROS, Mario T. L.; SPENCER, Milton; PORTO, Monica; NUCCI, Nelson; JULIANO, Neusa; EIGER, Sérgio. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BRASIL. Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 13 fev. 2016.

BRASIL. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

BRASIL. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2016.

BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=320>>. Acesso em: 11 abr. 2016.

BRASIL. Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nos 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei no 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências. Disponível em <www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm>. Acesso em: 07 fev. 2017.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 13 abr. 2016.

BRERETON, Richard G. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. E-book: John Wiley & Sons, Ltd. 2003.

CAPAZ, Rafael S.; NOGUEIRA, Luiz A. H. **Ciências ambientais para engenharia**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

CHERIFI, Mouna; BOUTEMINE, Nabila; LAEFER, Debra F.; HAZOURLI, Sabir. Effect of sludge pH and treatment time on the electrokinetic removal of aluminum from water potabilization treatment sludge. **C. R. Chimie**, p. 1-6, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S163107481600028X>>. Acesso em: 04 abr. 2016.

CHERIFI, M.; HAZOURLI, S.; ZIATI, M. Initial Water Content and Temperature Effects on Electrokinetic Removal of Aluminium in Drinking Water Sludge. **Physics Procedia**, v. 2, p. 1021–1030, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389209001412>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

CHERIFI, M.; HAZOURLI, S.; PONTVIANNE, S.; LECLERC, J.P.; LAPICQUE, F. Electrokinetic removal of aluminum from water potabilization treatment sludge. **Desalination**, v. 281, p. 263–270, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006886>>. Acesso em: 04 abr. 2016.

CHOI, Joo S.; KOH, In-Uk; LEE, Jung H.; KIM, Won Ho; SONG, Jihyun. Effects of excess dietary iron and fat on glucose and lipid metabolism. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 24, p. 1634–1644, 2013. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955286313000429>>. Acesso em: 07 fev. 2017.

DARMAWAN; WADA, S.-I. Effect of clay mineralogy on the feasibility of electrokinetic soil decontamination technology. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 6, p. 283 – 293. fev. 2002. Disponível em <http://ac.els-cdn.com/S0169131701000801/1-s2.0-S0169131701000801-main.pdf?_tid=7e67ef3e-d962-11e5-9319->

0000aab0f27&acdnat=1456145455_dba15d2d8f8bb284a52813d978f1ce49>. Acesso em: 22 fev. 2016.

DELGADINHO, Michael J. C.; **Distúrbios do metabolismo do cobre, ferro e zinco**. Dissertação (pós-graduação) – Faculdade de Ciências da Saúde – Universidade Fernando Pessoa, 2014. Disponível em <http://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/4495/1/PPG_19710.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2016.

DERISIO, José C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 4. ed. at. São Paulo: Oficina de Textos, 2012.

DOMINGUES, Thabata C. de G. **Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação**. 2009. 81 f. Dissertação (Pós – Graduação) - Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agronômico, Campinas, 29 abr. 2009. Disponível em <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp096918.pdf>>. Acesso em: 06 nov. 2015.

ECHART, Cinara L.; CAVALLI-MOLINA, Suzana. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 3, p. 531-541, 2001. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v31n3/a30v31n3.pdf>>. Acesso em: 24 dez. 2015.

FADANELLI, Lis E. A.; WIECHETECK, Giovana K. Estudo da utilização do lodo de estação de tratamento de água em solo cimento para pavimentação rodoviária. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v. 2, n. 2, p. 31-37, ago. 2010. Disponível em <http://www.revistaret.com.br/ojs-2.2.3/index.php/ret/article/viewFile/41/74>. Acesso em: 20 abr. 2016.

FERREIRA, Reinaldo de P.; MOREIRA; Adônis; RASSINI, Joaquim B. **Toxidez de alumínio em culturas anuais**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2006. Disponível em <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPPSE/16821/1/Documentos-63.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

FONINI, Anderson. **Uso da técnica de Eletrocínética para estabilização de um solo arenoso**. 2008. Dissertação (pós-graduação) – Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/14401/000665644.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

FRANCISCO, Amanda A.; POHLMANN, Paulo H. M.; FERREIRA, Marco A. Tratamento convencional de águas para abastecimento humano: uma abordagem teórica dos processos envolvidos e dos indicadores de referência. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL**, 2., 2011, Londrina/PR: UNOPAR, 2010. Disponível em <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2011/IX-005.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2015.

FRAZÃO, Paulo; PERES, Marco A.; CURY, Jaime A. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. **Revista Saúde Pública**, São Paulo, vol. 45, n.5. p. 964-

973, 2011. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/rsp/v45n5/2584.pdf>>. Acesso em: 03 jan. 2016.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual de Saneamento: Normas e Diretrizes**. 3. ed. rev. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2007.

GANZ, Tomas; NEMETH, Elizabeta. Regulation of iron acquisition and iron distribution in mammals. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1763, n, 7, p. 690-699, jul. 2006. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167488906001029>. Acesso em: 07 fev. 2017.

GARCIA, Solange C.; GIODA, Adriana.; NASCIMENTO, Denise B. do. O problema da contaminação na determinação de traços de alumínio. **Revista Química Nova**, v. 20, n. 4, p. 407-411, 1997. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n4/4966.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2015.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. da; MENDONÇA, E. de S. Seção II - química e mineralogia do solo: extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 543-551, 1997. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v21n4/03.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

GUARACHO, Viviane V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de Landfarming de refinaria**. 2005. Dissertação (pós-graduação) - Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em <http://www.pgmecc.ufpr.br/dissertacoes/dissertacao_053.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2016.

GUEDES, Claudia D.; PEREIRA, Jomara G.; LENA, Jorge C. de; PAIVA, José F. de. Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 715-719, 2004. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a07v27n5.pdf>>. Acesso em: 07 fev. 2017.

IANNELLI, R.; MAIS, M.; CECCARINI, A.; OSTUNI, M.B.; LAGEMAN, R.; MUNTONI, A.; SPIGA, D.; POLETTINI, A.; MARINI, A.; POMI, R. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. **Electrochimica Acta**, v. 181, p. 146-159, 1 nov. 2015. Disponível em <http://ac.els-cdn.com/S001346861500986X/1-s2.0-S001346861500986X-main.pdf?_tid=baa20d0e-d962-11e5-a440-0000aacb35e&acdnat=1456145556_1871a6f5c933e0a9acd562889264bc1c>. Acesso em: 22 fev. 2016.

JUCOSKI, Gládis de O.; CAMBRAIA, José; RIBEIRO, Cleberson; OLIVEIRA, Juraci A. de. Excesso de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora L.* **Revista Ciência Agrônômica**, v. 47, n. 4, p. 720-728, out-dez, 2016. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/rca/v47n4/1806-6690-rca-47-04-0720.pdf>>. Acesso em: 06 fev. 2017.

JULIO, Marcelo de; SANTOS, Murilo N. O. dos; OROSKI, Fabiano I. Regeneração por via ácida do coagulante presente no lodo da estação de tratamento de água Pitangui operada pela SANEPAR de Ponta Grossa/PR. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v. 1, n.

1, p. 14-27, dez. 2009. Disponível em <<http://www.revistaret.com.br/ojs-2.2.3/index.php/ret/article/viewFile/7/48>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

KATAYAMA, Victor T.; **Quantificação da produção de lodo de estações de tratamento de água de ciclo completo: uma análise crítica.** 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/.../Dissertacao_Victor_FINAL_CORRIGIDO.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016

KISEN, Carla Y.; MACHADO, Ana M. R.; RUOTOLO, Luís A. M. Avaliação do desempenho de um foto reator para o estudo da degradação de resíduos contendo formol pelo processo Foto-fenton. – Belo Horizonte / MG. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL**, 5, 2014, Belo Horizonte. Disponível em <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/I-037.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

KIM, Gye-Nam; KIM, Seung-Soo; PARK, Uk-Rang; MOON, Jei-Kwon. Decontamination of Soil Contaminated with Cesium using Electrokinetic-electrodialytic Method. **Electrochimica Acta**, v. 181, p. 233-237, 1 nov. 2015. Disponível em <http://ac.els-cdn.com/S0013468615008579/1-s2.0-S0013468615008579-main.pdf?_tid=1d8bc3b0-d963-11e5-a6aa-00000aab0f26&acdnat=1456145722_2ed6e8fb419e8018f275efd21b4d2129>. Acesso em: 22 fev. 2016.

LAGEMAN, Reinout; CLARKE, Robert L. POOL, Wiebe. Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution. **Engineering Geology**, v. 77, n 3-4, p. 191-201, març. 2005. Disponível em <http://ac.els-cdn.com/S0013795204001620/1-s2.0-S0013795204001620-main.pdf?_tid=674b04f2-d963-11e5-b4d7-00000aab0f6c&acdnat=1456145846_b6ebe396e21fda109e888eac01c9b49f>. Acesso em 22 fev. 2016.

LEE, Hyo J.; CHOI, Joo S.; LEE, Hye J.; KIM, Won-Ho; PARK, Sang I.; SONG, Jihyun. Effect of excess iron on oxidative stress and gluconeogenesis through hepcidin during mitochondrial dysfunction. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 26, n.12 p. 1414-1423, dez. 2015. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955286315001722>. Acesso em: 07 fev. 2017.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos da qualidade e tratamento de água.** 3. ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

LUNDSTEDT, Torbjörn. SEIFRERT, Elisabeth. ABRAMO, Lisabeth. THELIN, Brent. NYSTRÖM, Åsa. PETTERSEN, Jarle. BERGMAN, Rolf. Experimental design and optimization. **Chemometrics and intelligent laboratory systems.** v. 42, n. 1-2, p. 3-40, agost. 1998. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743998000653>. Acesso em: 28 abr. 2016.

MARGEM, Jean I. **Caracterização e incorporação de lodo de decantação de estação de tratamento de água (E.T.A.) em cerâmica vermelha.** 2008. 73 f. Dissertação (Mestrado) -

Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 09 dez. 2008. Disponível em: <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Microsoft-Word-IGOR_doc.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016.

MOREIRA, Ricardo C. A.; GUIMARÃES, Edi M.; BOAVENTURA, Geraldo R.; MOMESSO, Alessandra M.; LIMA, Gilmar L. de. Estudo geoquímico da disposição de lodo de estação de tratamento de água em área degradada. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2085-2093, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n8/v32n8a19.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2016.

MORIOKA Luiz R. I.; MATOS, Ângelo P.; OLIVO, Gisele; SANT'ANNA, Ernani S. FLOCULAÇÃO DE *Chlorella sp.* Produzida em concentrado de dessalinização e estudo de método de extração de lipídeos intracelulares. **Química Nova**, São Paulo, v.37, n. 1, p. 44-49, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000100009>. Acesso em: 14 fev. 2017.

NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p.385-392, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v28n2/20221.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016.

NUNES, José A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 4. ed. rev. E amp. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade Ltda., 2004.

OLIVEIRA, C.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N. Seção IX - Poluição do solo e qualidade ambiental. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 171-181, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v27n1/v27n1a18.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

OLIVIER, Samantha; SILVA, Valdinete L.; MOTTA, Maurício. Emprego de planejamento fatorial no desenvolvimento de uma metodologia para extração de zinco de resíduos galvânicos. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n. 7, p. 1750-1753, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n7/42.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

PECCIA, Jordan; WESTERHOFF, Paul. We should expect more out of our sewage sludge. **Environmental Science Technology**. v. 49, n. 14, p. 8271-8276, 2015. Disponível em <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.est.5b01931>>. Acesso em: 29 abr. 2016.

PORTELLA, Kleber F.; ANDREOLI, Cleverson V.; HOPPEN, Cinthya; SALES, Almir; BARON, Orlando. Caracterização físico-química do lodo centrifugado da estação de tratamento de água Passaúna – Curitiba / PR. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL**, 22, 2003, Joinville. Disponível em <http://www.sanepar.com.br/Sanepar/Gecip/Congressos_Seminarios/Lodo_de_agua/Caracterizacao_do_lodo_de_ETA.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016.

PRIM, Elivete C. C. **Utilização de lodo de estações de tratamento de água e esgoto como material de cobertura de aterro sanitário**. 2011. 285 f. Tese (Doutorado) - Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, out, 2011. Disponível em <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/103375>. Acesso em: 19 abr. 2016.

RICHTER, Carlos A.; NETTO, José M. de A. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Blucher, 1991.

ROMEIRO, Solange.; LAGÔA, Ana Maria M. A. de; FURLANI, Pedro R.; ABREU, Cleide A. de; PEREIRA, Bruno F. F. Absorção de chumbo e potencial de fitorremediação de Canavalia Ensiformes. **Revista Bragantia**, Campinas, v. 66, n.2, p. 327-334, 2007. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/brag/v66n2/17.pdf>>. Acesso em: 01 jan. 2016.

ROSESTOLATO, Davide; BAGATIN, Roberto; FERRO, Sérgio. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular). **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 16-23, 15 març. 2015. Disponível em <http://ac.els-cdn.com/S1385894714015332/1-s2.0-S1385894714015332-main.pdf?_tid=a9b016a2-d963-11e5-b4d7-00000aab0f6c&acdnat=1456145957_2305438eef1b7f0c5a8f894187dc7cc9>. Acesso em: 22 fev. 2015.

SAH, J.G.; CHEN, J.Y. Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 58, n. 1-3, p. 301-315, fev. 1998. Disponível em <http://ac.els-cdn.com/S0304389497001404/1-s2.0-S0304389497001404-main.pdf?_tid=e86ff15a-d963-11e5-8864-00000aab0f02&acdnat=1456146063_109308e499ddd63484dbe9eebab23f28>. Acesso em: 22 fev. 2016.

SÁNCHEZ, Luis E. **Avaliação de impacto ambiental: conceito e métodos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

SILVEIRA, Cristiane. **Desaguamento de lodo de estações de tratamento de águas por leito de drenagem/secagem com manta geotêxtil**. 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 28 fev. 2012. Disponível em <<http://www.uel.br/pos/enges/portal/pages/arquivos/dissertacao/74.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2015.

SOUZA, V. L. B.; LIMA, V.; HAZIN, C. A.; FONSECA, C. K. L.; SANTOS, S. O. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, Recife, v. 03, n. 1, p. 01-13, 2015. Disponível em <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:Tli42usUXZIJ:www2.sbpr.org.br/revista/index.php/REVISTA/article/download/135/100+&cd=2&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

SPERLING, Marcos V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. v. 1.

SISINNO, Cristina L. S.; OLIVEIRA-FILHO, Eduardo C. **Princípios de Toxicologia Ambiental**: conceitos e aplicações. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

STEIN, Ricardo J. **Excesso de ferro em arroz (*Oryza sativa* L.): efeitos tóxicos e mecanismos de tolerância em distintos genótipos**. 2009. 197 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biologia Celular e Molecular, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, fev, 2009. Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/15813/000686640.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 06 fev. 2017.

TAK, Bong-yul. TAK, Bong-sik. Kim, Young-ju. PARK, Yong-jin. YOON, Young-hun. MIN, Gil-ho. Optimization of color and COD removal from live-stock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box–Behnken design (BBD). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 307-315, 2015. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15000805>> Acesso em: 22 fev. 2016.

TARTARI, R; DÍAZ-MORA, N., MÓDENES, A. N.; PIANARO, S. A. Lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá, Foz do Iguaçu, PR, como aditivo em argilas para cerâmica vermelha. Parte I: Caracterização do lodo e de argilas do terceiro planalto paranaense. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, p 288-293, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v57n343/06.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K. SIVAKUMAR, V. MARAN, Prakash J. Op-timization of process parameters in electrocoagulation treating chicken indus-try wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction. **Renewable Energy**, v. 80, p. 101-108. 2015. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115000488>> Acesso em: 22 fev. 2016.

TSUTIYA, Milton T. Metais pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de bioossólidos das estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 20, 1999, Rio de Janeiro. Disponível em <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/brasil20/i-140.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. 16 Set. 2015. Disponível em <<http://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils>>. Acesso em: 25 fev. 2016.

VAZ, Luiz G. de L.; KLEN, Márcia R. F.; VEIT, Márcia T.; SILVA, Edson A. da; BARBIERO, Tatianny A.; BERGAMASCO, Rosângela. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de Alvanoplastia. **Revista Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n4/06.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2015.