

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Tulio Campos de Araújo

Recuperação de alumínio contido no lodo de processo de eletrocoagulação

Florianópolis

2020

Tulio Campos de Araújo

Recuperação de alumínio contido no lodo de processo de eletrocoagulação

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina, apresentado como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental. Orientadora: Profa. Hioná Valéria Dal Magro Follmann, Me.
Coorientador: Prof. André Aguiar Battistelli, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Araújo, Tulio Campos de
Recuperação de alumínio contido no lodo de processo de
eletrocoagulação / Tulio Campos de Araújo ; orientador,
Hioná Valéria Dal Magro Follmann, coorientador, André
Aguiar Battistelli, 2020.
57 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental,
Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2.
Eletrocoagulação. 3. Lodo. 4. Recuperação de alumínio. 5.
Recuperação por via ácida. I. Follmann, Hioná Valéria Dal
Magro . II. Battistelli, André Aguiar . III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental. IV. Título.

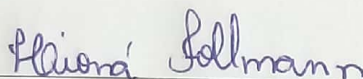
Recuperação de alumínio contido no lodo de processo de eletrocoagulação

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheiro Sanitarista e Ambiental” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental

Florianópolis, 02 de março de 2020.

Profª. Maria Elisa Magri, Dra.
Coordenadora do Curso

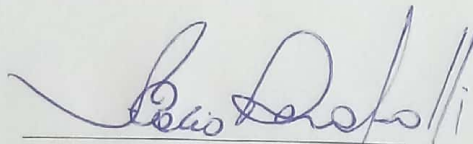
Banca Examinadora:



Hioná Valéria Dal Magro Follmann, Me.
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina



Rayra Emanuely da Costa, Dra.
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus colegas de classe e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por ter guiado todos os meus passos e por ter estado presente em todos os momentos.

Aos meus pais, Adilson e Vera, pelo apoio constante desde o dia que resolvi sair de casa para encarar o mundo.

Aos meus irmãos, Thalles e Gabriela, que, em situações difíceis, foram bons conselheiros e amigos, me instruindo a seguir o melhor caminho.

A minha família, pelo amparo dos meus objetivos e decisões, continuamente me visitando, aproveitando juntos esta jornada.

A minha namorada, Caroline, por me aturar nestes últimos 3 anos, sempre ajudando nas minhas ideias malucas e sendo minha parceira de vida.

Aos meus amigos, em especial aos da turma 15.1 (Laerte, Costa, Vinicius, Alexandre, Reus, Pflieger, Luiz Fernando, Bender, Sandrini, Pedro Paulo, Farias e João Lucas), por tornarem esta caminhada menos longa e árdua, desde festas e churrascos até às noites de estudo.

A minha orientadora, Hioná, por ter estado sempre disposta a me auxiliar e ter uma sabedoria e paciência de uma futura grande docente.

Ao meu coorientador, André, que, mesmo de longe, aceitou meu convite, sendo uma importante referência para o meu trabalho.

A Rayra, por ter aceitado o convite para participar de minha banca do TCC.

Ao Professor Lapolli, por ter disponibilizado o espaço do LaRA para realização dos meus experimentos e por aceitar o convite para participar da minha banca.

A todos estes, meu muito obrigado!

"I don't have dreams, I have Goals"

(SPECTER, Harvey. [s.d.])

RESUMO

O processo de eletrocoagulação (EC) envolve diversas interações químicas e físicas para a formação de íons coagulantes *in situ*, tendo como último estágio a formação de flocos e sua sedimentação, proporcionando a formação do lodo. Apesar da facilidade na aglutinação e remoção de sólidos, da utilização de equipamentos simples e fácil operação, e da baixa produção de lodo e não utilização de substâncias químicas, a principal desvantagem quanto ao uso da EC no processo de tratamento de esgoto acontece pela deposição de íons metálicos no lodo gerado, tornando-se uma problemática com relação à sua disposição final, devido a periculosidade de metais pesados, o que encarece o custo do seu descarte final. Existem estudos sobre a recuperação por via ácida de íons coagulantes presentes em lodos, para que os danos e custos relacionados a presença de metais sejam minimizados. Neste cenário, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar a recuperação de Alumínio (Al) presente em lodo *in natura* e seco gerados em processo de EC, através do procedimento de recuperação por via ácida, utilizando o ácido sulfúrico. Os resultados mostraram a viabilidade de recuperação do Al gerado por EC, porém quando avaliados estatisticamente através de análise de variância, diagrama de Pareto e Superfície Resposta, os resultados não atingiram um nível adequado de confiabilidade, gerando um modelo não preditivo.

Palavras-chave: Eletrocoagulação. Íons coagulantes. Lodo. Recuperação de alumínio. Recuperação por via ácida.

ABSTRACT

The electrocoagulation (EC) process involves several chemical and physical interactions for the formation of coagulant ions in situ, with the last stage being the formation of flakes and their sedimentation, providing the formation of sludge. Despite the ease in agglutination and removal of solids, the use of simple equipment and easy operation, and the low production of sludge and no use of chemical substances, the main disadvantage regarding the use of EC in the sewage treatment process occurs by the deposition of metal ions in the generated sludge, becoming a problem with regard to its final disposal, due to the dangerousness of heavy metals, which makes the cost of its final disposal more expensive. There are studies on the acid recovery of coagulant ions present in sludge, so that the damage and costs related to the presence of metals are minimized. In this scenario, the present work has the objective of evaluating the recovery of Aluminum (Al) present in the fresh and dry sludge generated in the EC process, through the acid recovery procedure, using sulfuric acid. The results showed the feasibility of recovering Al generated by EC, however when statistically evaluated through analysis of variance, Pareto diagram and Response Surface, the results did not reach an adequate level of reliability, generating a non-predictive model.

Keywords: Electrocoagulation. Coagulant ions. Sludge. Aluminum recovery. Acid recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de eletrocoagulação.....	34
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio para o Alumínio.....	39
Figura 3 – Processo Fulton.....	40
Figura 4 – Imagem da unidade de bancada.	42
Figura 5 - Eletrodos do reator de eletrocoagulação.	43
Figura 6 - Lodo seco macerado.	45
Figura 7 – Gráfico de Pareto - Lodo <i>in natura</i>	54
Figura 8 – Contorno Plotado - Lodo <i>in natura</i>	56
Figura 9 – Superfície Plotada - Lodo <i>in natura</i>	56
Figura 10 – Gráfico de Pareto - Lodo seco.	58
Figura 11 – Superfície Plotada - Teor de lodo em pó X Tempo de mistura.	59
Figura 12 – Contorno plotado - Lodo em pó X Tempo de mistura.	59
Figura 13 – Superfície Plotada - Tempo de Mistura X pH	60
Figura 14 – Contorno Plotado - Tempo de Mistura X pH.	60
Figura 15 – Superfície Plotada - Teor de lodo em pó X pH.....	61
Figura 16- Contorno Plotado - Lodo em pó X pH.....	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação.....	21
Quadro 2 – Principais vantagens e desvantagens da recuperação de coagulantes.....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para a otimização do processo de recuperação de alumínio utilizando lodo <i>in natura</i>	47
Tabela 2 – Matriz do delineamento experimental utilizando lodo <i>in natura</i>	48
Tabela 3 - Fatores e níveis do planejamento fatorial para a otimização do processo de recuperação de alumínio utilizando lodo seco.....	48
Tabela 4 – Matriz do delineamento experimental utilizando lodo seco.	48
Tabela 5 – Características do lodo <i>in natura</i> antes do processo de acidificação.	51
Tabela 6 – Características do lodo seco antes do processo de acidificação.	51
Tabela 7 – Lodo <i>in natura</i> + ácido sulfúrico.....	52
Tabela 8 – Lodo seco + ácido sulfúrico.	52
Tabela 9 – ANOVA: Var.; % Recuperado; R.sqr=,03677;Adj:0, (Spreadsheet17) 2**(2-0) design; MS Residual= 1221,97 DV; % Recuperado.....	54
Tabela 10 - ANOVA: Var.; % Recuperado; R.sqr=,62376;Adj:,0594 (Spreadsheet 3) 2**(3-0) design; MS Residual= 3,172799 DV; % Recuperado.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HNO ₃	Ácido nítrico
Al	Alumínio
ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análise de variância
BRM	Biorreator a membrana
CaOH ₂	Hidróxido de Cálcio
CASAN	Companhia Catarinense de Saneamento
cm	Centímetro
DA	Doença de Alzheimer
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
EBRM	Eletrobiorreator a Membrana
EC	Eletrocoagulação
ENS	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com chamas
Fe	Ferro
HCl	Ácido clorídrico
L	Litro
LaRA	Laboratório de Reuso das Águas
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
mg	Miligrama
min.	Minuto
ml	Mililitro
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLANSAB	Plano Nacional de Saneamento Básico
PNRH	Política Nacional dos Recursos Hídricos
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos

RPM	Rotações Por Minuto
SC	Santa Catarina
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	30
1.1 OBJETIVOS	31
1.1.1 Objetivo geral.....	32
1.1.2 Objetivos específicos	32
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
2.1 ELETROCUAGULAÇÃO	33
2.1.1 Reações químicas que ocorrem nos eletrodos	33
2.1.2 Utilização do alumínio como ânodo.....	35
2.1.3 Vantagens e desvantagens da EC	36
2.2 GERAÇÃO DE LODO	36
2.2.1 Lodo de efluentes domésticos	37
2.2.1.1 Lodo de esgoto com presença de coagulantes	37
2.2.2 Recuperação de metais em lodos	38
2.2.3 Recuperação por via ácida.....	40
2.2.4 Recuperação por via alcalina	41
3 METODOLOGIA	42
3.1 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	42
3.1.1 Ensaios de EC.....	42
3.1.2 Análise do conteúdo de alumínio no lodo.....	44
3.2 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO POR VIA ÁCIDA	44
3.2.1 Recuperação de alumínio utilizando lodo <i>in natura</i>	45
3.2.2 Recuperação de alumínio utilizando lodo seco	45
3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	46
3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL	46
3.4.1 Otimização do processo de recuperação de Al utilizando lodo <i>in natura</i>	47
3.4.2 Otimização do processo de recuperação de Al utilizando lodo seco	48
3.5 ANÁLISE DOS DADOS	49
4 RESULTADOS	50
4.1 RESULTADOS DA PRESENÇA DE ÍONS ALUMÍNIO NO LODO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO	50

4.2 RESULTADOS DO PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO (H ₂ SO ₄) NA RECUPERAÇÃO DOS ÍONS ALUMÍNIO CONTIDO NO LODO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO	51
4.3 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO UTILIZANDO LODO <i>IN NATURA</i> E LODO SECO	53
4.3.1 Recuperação de alumínio utilizando lodo <i>in natura</i>	53
4.3.1.1 ANOVA.....	53
4.3.1.2 Diagrama de Pareto	54
4.3.1.3 Gráficos de Superfície Resposta	55
4.3.2 Recuperação de alumínio utilizando lodo seco	57
4.3.2.1 ANOVA.....	57
4.3.2.2 Diagrama de Pareto	58
4.3.2.3 Gráficos de Superfície Resposta	58
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS	64
ANEXO A – Política Nacional dos Recursos hídricos (PNRH) Error! Bookmark not defined.	
ANEXO B – Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) Error! Bookmark not defined.	
ANEXO C – DR 5000 Espectrofotômetro “HACH” –Procedimentos: Alumínio Error! Bookmark not defined.	

1 INTRODUÇÃO

A Política Nacional dos Recursos Hídrico (PNRH)¹ vigente no Brasil objetiva o asseguramento da atual e futuras gerações ao acesso à água e a disponibilidade necessária em padrões de qualidade para seus respectivos usos.

A fim de garantir esses propósitos e gerar melhores soluções para a saúde pública no país, o tratamento de esgotos sanitários torna-se uma atividade relevante a ser desempenhada, uma vez que, de acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), apenas 55% da população brasileira possui atendimento adequado de esgotamento sanitário à luz dos conceitos do Plano Nacional do Saneamento Básico (PLANSAB), e apenas 39% de toda a carga orgânica gerada é removida (BRASIL, 2017).

Ainda segundo a ANA (BRASIL, 2017), gera-se em torno de 5,5 mil toneladas de matéria orgânica por dia, em termos de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), que podem chegar nos corpos receptores e ocasionar impactos ambientais como a eutrofização de lagos e rios, bem como prejudicar a captação de água em localidades próximas, dificultando o tratamento da água e encarecendo o produto final.

A análise da necessidade de remoção de fósforo (P) e nitrogênio (N) dos esgotos para o ano de 2035 revelou que 29% dos reservatórios apresentarão uma concentração de P acima do desejado (até 0,025 mg/l), e 5 % das captações apresentarão concentração de N superior ao padrão de potabilidade (até 10 mg/l), além de prejuízos ambientais provocados pelo excesso de ambos como a eutrofização e eusaprobidade (BRASIL, 2017).

No Brasil, o tratamento de esgoto sanitário é efetuado através de processos biológicos, por lagoas, reatores aneróbios de fluxo ascendente (UASB), e lodos ativados (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2005). O tratamento biológico atua eficientemente na remoção de sólidos e cargas orgânicas, todavia, com relação a remoção de nutrientes como o P e o N, sua eficiência encontra-se abaixo ao comparar-se com outros sistemas, como o Eletrobiorreator a Membrana (EBRM), no qual sua eficiência na remoção de P chega a 99% (HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2012), enquanto que a remoção de amônia gira entre 70% a 100% (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011; TAFTI et al., 2015).

¹ Anexo A.

Os EBRMs aliam o tratamento biológico, de separação por membranas e eletrocoagulação em um mesmo reator. A inserção da eletrocoagulação é o diferencial quando comparado somente a um tratamento biológico, bem como a um Biorreator a membrana (BRM), trazendo também vantagens frente à coagulação química como: utilização de equipamentos mais simples e fácil operação automatizada; não utilização de substâncias químicas; detenção de contaminações secundárias; menor produção e lodo mais estabilizado; e elevada qualidade do efluente quanto a cor e odor (MOLLAH et al., 2001; CHEN, 2004).

Dentre os efeitos negativos do uso de EBRM destaca-se a dissolução dos ânodos, geralmente feitos de alumínio (Al) ou ferro (Fe), a qual confere grandes quantidades de metais no lodo. De acordo com Hasan, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2012), ocorre o aumento de 23,81% de Al no lodo de um EBRM quando utiliza-se este material como ânodo.

A disposição final do lodo pode gerar prejuízos ao solo, plantas e animais aquáticos, através da toxicidade do Al, um dos destaques em problemas de toxicidade de metais em solos ácidos com $\text{pH} \leq 5,0$, e de toxidade em seres humanos ao serem ingeridos em determinadas concentrações e elevada frequências, sendo motivo de pesquisa de inúmeros estudos relacionados a Doença de Alzheimer (ALTMANN et al., 1999; ECHART; CAVALLI-MOLINA, 2001).

A fim de evitar futuros prejuízos ao meio ambiente e à saúde da população, o tratamento do lodo é fundamental para que se possa encerrar o ciclo de tratamento de maneira sustentável.

Uma alternativa de destaque atual é a de recuperação de Al por via ácida, que garante a sua recuperação e promove o tratamento do lodo a ser descartado.

A recuperação do Al presente nos lodos de tratamento de água é analisada no Brasil, tendo como exemplo, o estudo de Freitas, Ferreira Filho e Piveli (2005), que mostrou a eficiência do processo por via ácida na recuperação de coagulantes, proporcionando a redução do volume e teor de sólidos do lodo, como diminuição do custo de transporte e destinação final do lodo.

Neste cenário, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade técnica de recuperação de Al contido no lodo de processo de eletrocoagulação tratando esgoto sanitário, por processo de recuperação via ácida em escala de bancada.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos deste estudo.

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a recuperação de íons Al gerados no tratamento de esgoto sanitário por processo de eletrocoagulação, a partir da acidificação do lodo.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a presença de íons Al no lodo de processo de eletrocoagulação tratando esgoto sanitário;
- b) Avaliar o processo de acidificação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) na recuperação dos íons Al contido no lodo de processo de eletrocoagulação;
- c) Verificar a viabilidade técnica de recuperação do Al utilizando lodo *in natura* e lodo seco;
- d) Otimizar o processo de recuperação de Al por meio de um planejamento fatorial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Visando o melhor e maior entendimento da temática proposta, a presente seção apresenta contextualizações referentes ao processo de eletrocoagulação, geração de lodo e recuperação de metais.

2.1 ELETROCUAGULAÇÃO

A eletrocoagulação (EC) é um processo complexo que envolve diversas interações químicas e físicas. No processo, eletrodos consumíveis fornecem íons metálicos ao fluxo de águas residuais, os quais formam espécies coagulantes “*in situ*” e favorecem a sua atuação de coagulantes dentro do licor misto (MOLLAH et al., 2004).

A ocorrência da EC pode ser caracterizada através de três estágios sucessivos, sendo: 1) formação de coagulantes por oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício; 2) desestabilização dos contaminantes, suspensão de partículas e quebra de emulsões; e 3) agregação das fases desestabilizadas para formar flocos (MOLLAH et al., 2004).

A fim de que todo o processo aconteça é fundamental a formação de um circuito eletroquímico, no qual os elementos fundamentais são os eletrodos e os eletrólitos (íons em solução). Os eletrodos que compõem o circuito são basicamente o ânodo e o cátodo, geralmente sendo Al/Fe o ânodo e aço inoxidável/grafite o cátodo (CHEN, 2004).

A neutralização das cargas iônicas presente nas águas residuais ocorre pela formação dos contra-íons produzidos pelo eletroquímico oxidado (ânodo de sacrifício), possibilitando a aproximação de partículas e formação de flocos maiores. Esses contra-íons reduzem a repulsão eletrostática entre as partículas, na medida em que predominam-se a atração Van der Waals, causando a coagulação (METCALF; EDDY, 2003).

2.1.1 Reações químicas que ocorrem nos eletrodos

Para que as reações na célula eletroquímica aconteçam, sua configuração deve ser composta por um ânodo, um cátodo e uma fonte externa de energia de corrente contínua, conforme apresenta a Figura 1. Em conformidade com Chen (2004), a corrente contínua deve ser aplicada entre os eletrodos para que sejam liberados íons livres para o meio, resultantes da eletrólise da superfície dos eletrodos e da oxidação do ânodo de sacrifício. As equações 1 e 2

demonstram as reações que ocorrem no ânodo com a aplicação de corrente elétrica. E as equações 3 e 4 indicam as reações que ocorrem no cátodo.

- Reações Ânodo:



- Reações Cátodo:

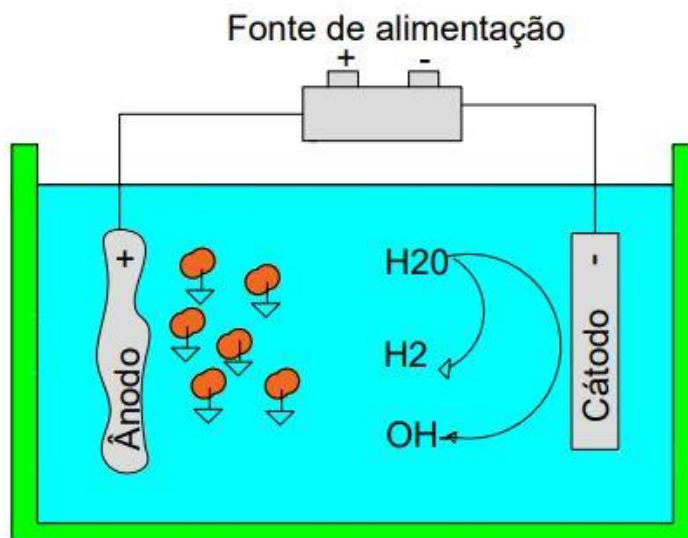


M = Ânodo metálico;

Mn⁺ = Cátion de alumínio.

Nas equações 3 e 4 é verificada a produção de íons hidroxila pela redução do cátodo, os quais reagem com os íons metálicos gerados no ânodo (equação 1) para formação dos hidróxidos metálicos (equação 4). Conforme salienta Santana (2018), além da formação de hidróxidos, ocorre a geração de bolhas de gás hidrogênio devido a eletrólise da água.

Figura 1 – Esquema do processo de eletrocoagulação.



Fonte: Battistelli (2018).

2.1.2 Utilização do alumínio como ânodo

O ânodo de Al tem sido amplamente utilizado em virtude da sua maior eficiência de coagulação quando comparado ao ferro, em consequência da maior área superficial dos seus hidróxidos formados durante o processo de EC. A utilização do Al também é destacada pela presença dos íons Al^{3+} que reagem com o ortofosfato, formando precipitados de fosfatos insolúveis, o que facilita sua remoção do efluente final (LIBERATO NETO, 2007).

A presença dos íons Al^{3+} possibilitam também a formação de íons de hidrogênio, quando o potencial hidrogeniônico (pH) está próximo da neutralidade que, se gerado em grandes quantidades pode ser aproveitado como fonte de energia, tendo em vista a capacidade do poder calorífico deste ser cerca de 3 vezes superior ao dos combustíveis derivados do petróleo, sendo considerado um promissor combustível do futuro e tendo ainda como resíduo apenas a água (LIBERATO NETO, 2007), como apresentado nas reações a seguir (MOLLAH et al., 2004):



A quantidade de metal liberado pelo ânodo durante o processo pode ser calculada pela Lei de Faraday, de acordo com a Equação 8:

$$W = \frac{I \cdot t \cdot Mw}{Z \cdot Fa} \quad \text{(Equação 8)}$$

W = quantidade de metal dissolvido (g m⁻³);

I = corrente aplicada (A);

t = tempo de exposição (s);

Fa = constante de Faraday (C mol⁻¹);

z = número de elétrons transferidos;

Mw = peso molecular do metal (g mol⁻¹).

Como resultado do processo de oxidação e liberação de íons, os eletrodos de sacrifício são consumidos e precisam ser substituídos regularmente (MOLLAH et al., 2001).

2.1.3 Vantagens e desvantagens da EC

A EC desempenha um eficiente papel no processo de coagulação das partículas presentes no meio, e quando contrastado ao uso de coagulantes químicos tradicionais, apresenta vantagens quanto a não adição de produtos químicos, menor produção de lodo e melhoria das características morfológicas do lodo (MOLLAH et al., 2001). Contudo, apresenta também uma série de desvantagens quanto ao seu uso, conforme apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Equipamentos simples e fácil operação	Necessita acompanhamento e substituição dos eletrodos de sacrifício
Alta eficiência na remoção de sólidos totais e sólidos dissolvidos, quando comparados a tratamentos químicos	O uso de eletricidade pode encarecer a operação
Pouca formação de lodo	É necessária uma elevada condutividade elétrica para o efluente em suspensão
Não há utilização de substâncias químicas	Aumento de alumínio no lodo

Fonte: Adaptado de Mollah et al., 2001.

Assim como no tratamento de água, o lodo oriundo de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) onde a tecnologia empregada é a EC, necessitará de maior atenção quanto a sua disposição, devido ao aumento da presença de Al em sua composição.

2.2 GERAÇÃO DE LODO

Classificado como resíduo sólido, o lodo gerado a partir de estações de tratamento, é uma problemática com relação a sua disposição final. Lodo com presença de metais pesados (Al ou Fe) oriundos de Estações de Tratamento de Água (ETA) ou ETE tendem a possuir custo mais elevado quanto a disposição final de seu material, devido a necessidade de ter o descarte de seu lodo em aterros sanitários exclusivos para evitar contaminação por parte de seu material. Conforme Iwaki (2018), a partir da homologação da Política Nacional de Resíduos Sólidos

(PNRS)², cujo objetivo é a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação final ambientalmente segura dos resíduos sólidos, alinhado ao crescimento da demanda de área destinada para o descarte de lodos, as ETA's e ETE's brasileiras estão reestruturando suas operações a fim de cumprir com os objetivos determinados pela PNRS, tendo em vista a classificação do lodo como resíduo sólido.

2.2.1 Lodo de efluentes domésticos

Cerca de 1% a 2% é a quantidade média de lodo produzido por volume de esgoto tratado. Embora não seja muito, a complexidade do resíduo, a falta de gerenciamento e custos elevados para a sua destinação fazem com que seja um tema de muitas pesquisas, sendo estas com foco na diminuição de seu volume e alternativas para a sua correta destinação diante da necessidade de preservação ambiental, além do desafio de encontrar formas economicamente viáveis e ecologicamente seguras para amenizar o impacto gerado pela sua produção (GIWA; AHMED; HASAN, 2015; IWAKI, 2018).

2.2.1.1 Lodo de esgoto com presença de coagulantes

Uma das tecnologias para tratamento de efluentes domésticos que utilizam coagulantes gerados por eletrocoagulação são os EBRM's. Os eletrodos presentes nos EBRM's, feitos geralmente de Al, liberam ions metálicos ao meio, sendo estes os responsáveis pela coagulação.

Devido a existência do Al, os lodos gerados tem suas características modificadas, contendo flocos de menor tamanho, formato quase esférico e mais densos, quando comparados aos flocos biológicos. Esta alteração nas condições do lodo provoca uma condição semelhante às de tratamento e destinação final dos lodos de uma ETA (HUA et al., 2015).

O aumento da presença do Al no lodo de um biorreator após eletrocoagulação é observado por Battistelli (2018), passando de 14,0 mgAl/gSST para 210,5 mgAl/gSST, e gera preocupação tendo em vista a toxicidade conhecida do Al no solo (ECHART; CAVALLI-MOLINA, 2001).

O Al em contato com o solo pode estar associado com solos ácidos, sendo um dos principais responsáveis pela baixa produtividade das culturas, constituindo um fator limitante ao crescimento das plantas (MIGUEL et al., 2010). Além disso, a partir da década de 60,

² Anexo B.

iniciaram-se os primeiros estudos sobre o Al e suas propriedades neurotóxicas, devido a presença do alumínio no corpo humano, por meio da ingestão de alimentos, estudos recentes relacionam a presença do alumínio com a Doença de Alzheimer (DA), que agrava ainda mais a problemática de descarte de lodos contendo alumínio em solos e cursos aquáticos (ALTMANN et al., 1999; BASSI; FERNANDES; LAPENA, 2017). Neste cenário, a utilização de técnicas que proporcionem o tratamento adequado ao lodo é fundamental para mitigação de impactos causados pelo despejo inadequado de lodos contendo metais.

2.2.2 Recuperação de metais em lodos

Tendo em vista a preocupação com os impactos que podem ser causados pela disposição de lodos contaminados com metais, a recuperação do Al presente no lodo torna-se uma alternativa interessante tanto em questões ambientais, e de saúde da população, quanto em questão financeira com o gasto com a disposição do lodo. Conforme salientam Freitas, Ferreira Filho e Piveli (2005), estudos realizados a partir da acidificação do lodo oriundo de ETAs, evidenciam a viabilidade ambiental e econômica da recuperação do Al.

Estudos sobre a recuperação de Al presente no lodo de ETEs, ainda são pouco difundidos na literatura científica da área, sendo a grande maioria dos estudos sobre os lodos das ETAs, visto que tais estações geram lodo rico em metais e em maiores quantidades, devido ao uso de coagulantes químicos em praticamente todas as estações de tratamento, sendo o sulfato de Al o coagulante mais utilizado. Após o tratamento da água para abastecimento, o lodo gerado tem em sua composição os hidróxidos metálicos oriundos dos coagulantes, que chegam a representar 50% a 75% dos sólidos presentes no lodo (GUIMARÃES, 2005).

Observa-se que em pH maior que 10 e menor que 4 ocorre um incremento em sua fração solúvel (hidroxocomplexos) de Al, comparados com os hidróxidos (Figura 2).

Além da recuperação do Al por via ácida ou via alcalina, a recuperação pode ser feita por extração com solventes orgânicos. Gonçalves et al. (1999) ressaltam que a técnica consiste na extração seletiva do Al previamente solubilizado, por meio de processo líquido-líquido, com extrator orgânico (ácidos alquil-fosfóricos) e solventes, os quais são os diluentes que promovem condições adequadas para atuação e efetividade do extrator. Os solventes mais utilizados são: querosene, tolueno, hexano etc. A retirada do Al solubilizado do meio é realizada em duas etapas: extração e stripping.

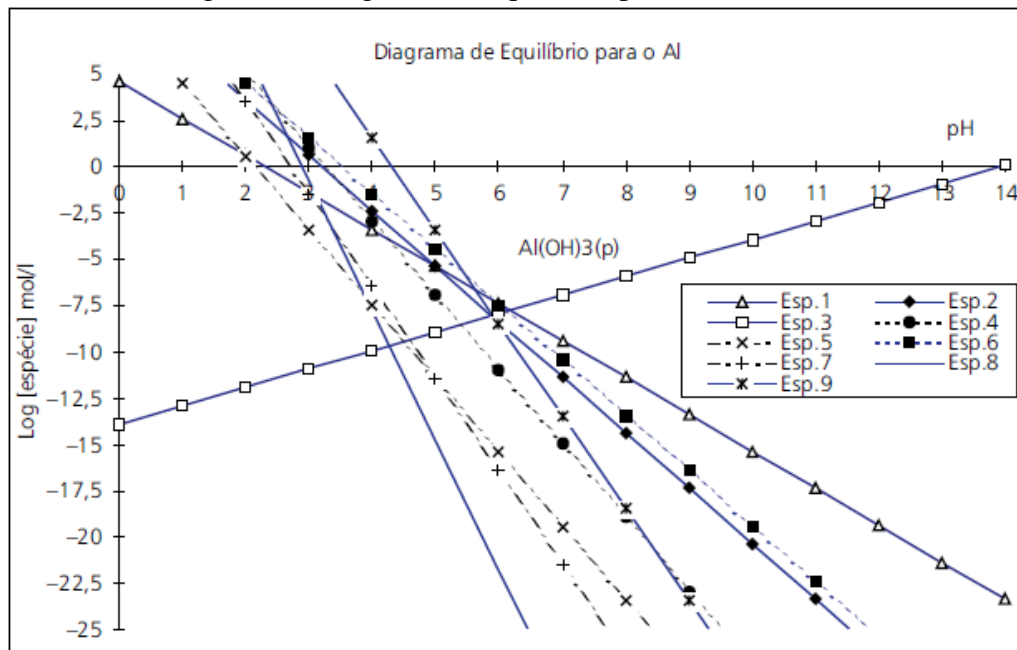
Além das vantagens citadas, a recuperação de coagulantes gera outros benefícios, bem como gera alguns desafios a serem enfrentados, conforme observa-se no Quadro 2.

Quadro 2 – Principais vantagens e desvantagens da recuperação de coagulantes.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Diminuição do volume de lodo	Consumo de produtos químicos
Recuperação dos coagulantes	Necessidade de local adequado para manipulação do processo
Diminuição de metais pesados presentes no lodo	Aumento de serviços de operação
Maior facilidade na desidratação dos lodos	Manipulação de produtos químicos

Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. 1999.

Figura 2 – Diagrama de equilíbrio para o Alumínio.



em que:

Esp.1 = $Al(OH)^{2+}$
 Esp.2 = Al^{3+}
 Esp.3 = $Al(OH)_4^-$
 Esp.4 = $Al_2(OH)_2^{4+}$

Esp.5 = $Al_8(OH)_{20}^{4+}$
 Esp.6 = $Al_6(OH)_{15}^{3+}$
 Esp.7 = $Al_3(OH)_4^{5+}$
 Esp.8 = $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$
 Esp.9 = $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$

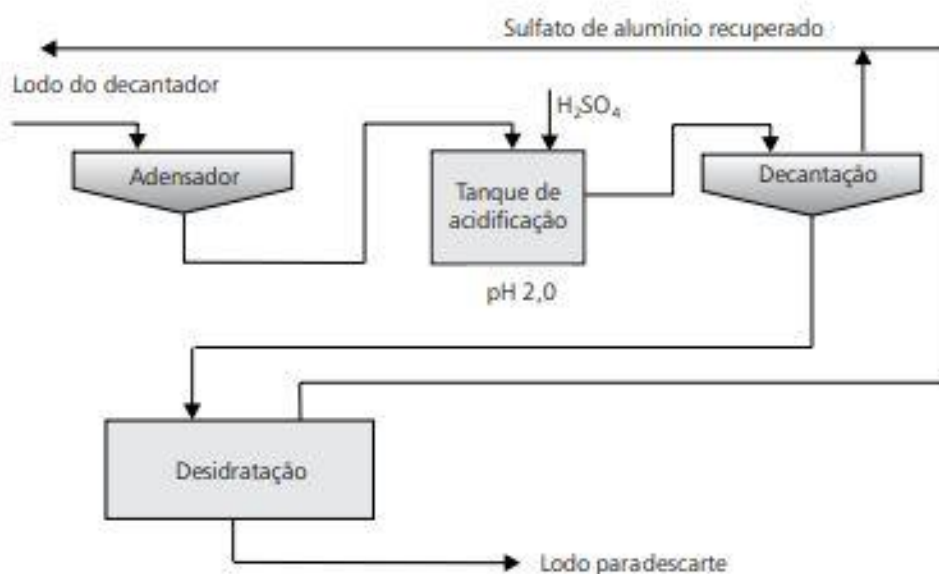
Fonte: Gonçalves et al. (1999).

Guimarães (2005) aponta que os hidróxidos de alumínio possuem boa solubilidade quando colocados em meios ácidos e alcalinos, possibilitando sua solubilização e recuperação a partir de simples ajustes no pH do meio.

2.2.3 Recuperação por via ácida

A recuperação de coagulantes através da via ácida é um processo que vem sendo estudado desde o século passado. Em 1974, surgiu o processo Fulton de recuperação de coagulantes de lodo contendo Al. Tal processo consiste basicamente na adição de um ácido forte, podendo ser o H_2SO_4 ao lodo previamente desidratado, fazendo com que os hidróxidos de Al presentes se solubilizem no meio ácido (faixa de pH entre 1 a 3, conforme ilustra a Figura 2). Com a adição do ácido no processo, e pH próximo a 2, a recuperação do Al gira em torno de 50% a 70% (GONÇALVES et al., 1999). Este processo é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Processo Fulton.



Fonte: Gonçalves et al. (1999).

A recuperação de Al realizada através da acidificação com H_2SO_4 , em lodos de tratamento de águas apresenta resultados interessantes em perspectiva econômica e ambiental, visto que ocorre a reutilização dos coagulantes, ao mesmo tempo que evita o lançamento de íons de Al ao meio ambiente (FREITAS; FERREIRA FILHO; PIVELI, 2005). Outra vantagem de sua utilização é ser um ácido inorgânico forte e quando comparado ao ácido nítrico (HNO_3)

e ao ácido clorídrico (HCl), este possui vantagens econômicas. Além disto, é menos corrosivo que o HCl, tem a ausência de N quando comparado ao HNO_3 , e possui uma quantidade de íons de sulfato necessária para o processo (ULMERT; SÄRNER, 2005).

Ao ser comparado junto a outros processos de recuperação do lodo, como por exemplo, ao processo de recuperação alcalina, o processo de recuperação por via ácida se torna mais vantajoso pelo fato de possuir resultados satisfatórios (entre 50% a 70% de recuperação), além de ter o seu processo mais simplificado e economicamente mais viável, sendo motivo pelo qual foi escolhido para ser utilizado neste estudo.

2.2.4 Recuperação por via alcalina

Conforme apresentado anteriormente na Figura 2, a dissolução de íons alumínio ocorre também em pHs superiores a 10. Assim, o processo de recuperação via alcalina consiste na adição de Hidróxido de Sódio (NaOH) ou Hidróxido de Cálcio (CaOH_2) no lodo para atingir valores de pH numa faixa de 11,4 a 11,8.

Em tais valores de pH, os hidróxidos de Al são transformados em aluminatos solúveis. De acordo com o estudo realizado por Gonçalves et al., (1999), conforme representado na Figura 2, apesar de elevada eficiência (superiores a 70%) da solubilização do Al por via alcalina, a instabilidade dos aluminatos, precipitando na forma de sais insolúveis se torna prejudicial a sua recuperação.

3 METODOLOGIA

Nesta seção são descritos os procedimentos realizados no presente estudo.

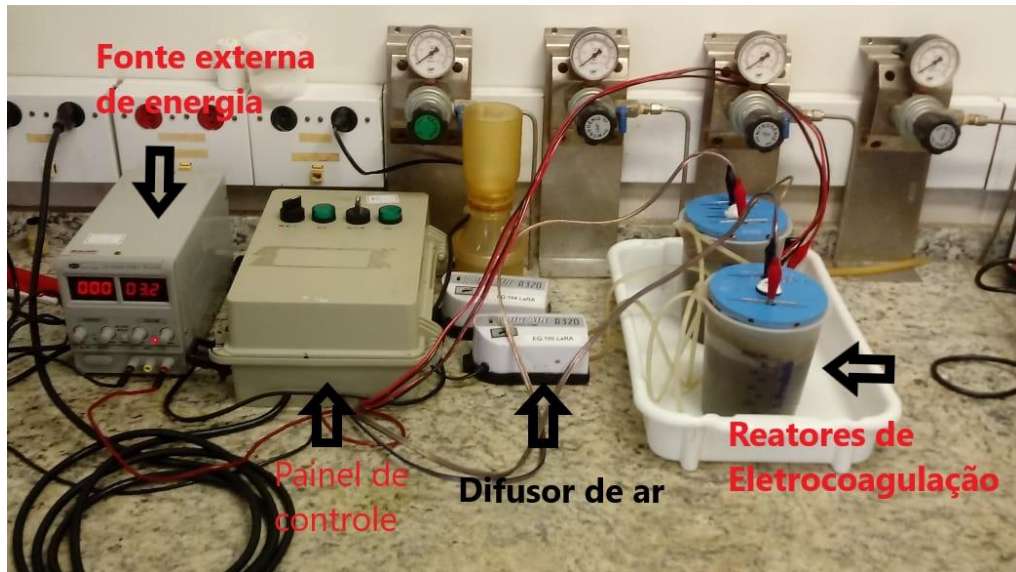
3.1 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Os ensaios deste estudo foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), associado ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), cuja temática foi originada a partir da ramificação da pesquisa de doutorado (2019) proposta pela orientadora Hioná Follmann, que objetiva avaliar a recuperação por via ácida do Al contido no lodo de processo de EC, utilizando planejamento fatorial para otimização do processo.

3.1.1 Ensaios de EC

Os ensaios de EC foram realizados em uma unidade experimental em escala de bancada, apresentada na Figura 4, composta por dois béqueres com capacidade de 1L cada, denominados reatores de eletrocoagulação. Os reatores foram equipados com um par de eletrodos cada de dimensões de 5,65 x 13,9cm, espaçados entre si por 5,0cm.

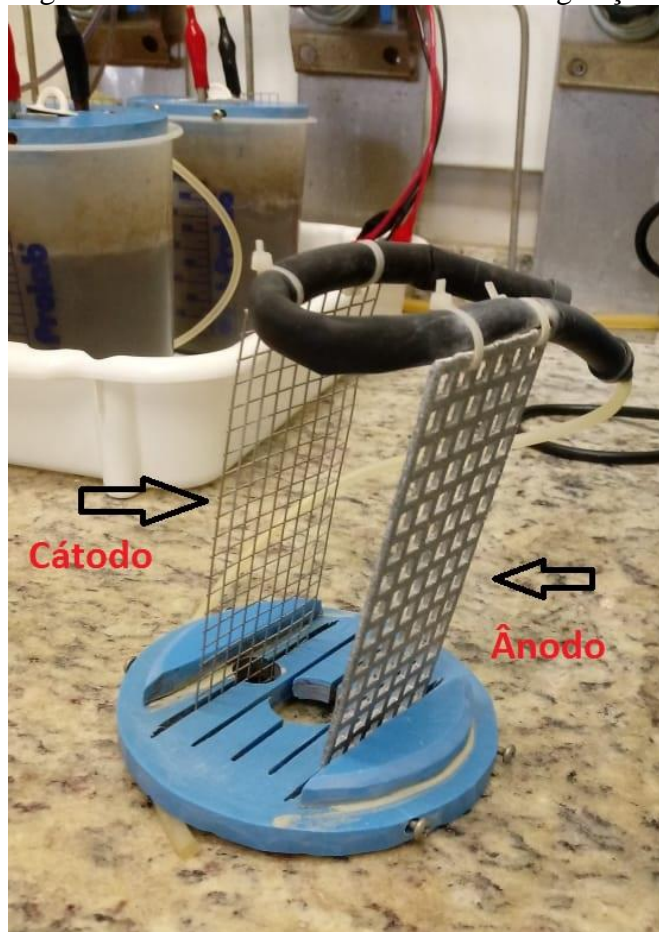
Figura 4 – Imagem da unidade de bancada.



Fonte: O Autor (2020).

O material do ânodo foi o Al, através de placas planas com perfuração de 41% da superfície, e o material do cátodo foi aço inoxidável sendo inserido na forma de uma tela fina, conforme a Figura 5.

Figura 5 - Eletrodos do reator de eletrocoagulação.



Fonte: O Autor (2020)

Na base de cada reator foi instalado um difusor de ar, com a finalidade de assegurar a mistura dos reatores. Além do reator, a unidade experimental possuía uma fonte de alimentação digital ajustável de corrente contínua (PS-A305D), e um painel de controle para garantir a circulação de corrente e a aplicação da mesma de maneira intervalada.

Em cada reator de eletrocoagulação foram colocados 800 mL de lodo, provenientes de um tanque de aeração do sistema de lodos ativados de aeração prolongada situado na ETE Insular do município de Florianópolis/SC, administrada pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN).

Após o preenchimento do béquer com o lodo, o pH da mistura foi ajustado para 8, por meio da adição de soluções de H_2SO_4 e NaOH a 1 mol/L. Então, iniciou-se o processo de EC durante 48 horas com a aplicação de uma densidade de corrente de $10 A/m^2$ com modo de exposição 6'ON/30'OFF (modo intermitente de exposição da corrente elétrica, ficando 6 minutos ligada e 30 minutos desligada). Salienta-se que essas condições foram pré-determinadas por Follmann (2019).

3.1.2 Análise do conteúdo de alumínio no lodo

O conteúdo de Al presente no lodo foi analisado através de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Uma amostra de lodo de 3200ml foi seca em estufa a $100^\circ C$ durante 24 horas e encaminhada para a Central de Análise do Departamento de Química da UFSC, onde foi feita a digestão da amostra de acordo com o procedimento descrito pela US EPA 3050 M (US EPA, 1996), seguida da quantificação de Al.

3.2 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO DE ALUMINÍO POR VIA ÁCIDA

A recuperação do Al presente no lodo foi realizada por via ácida, seguindo os métodos descritos por De Julio et al. (2009) e Nair e Ahammed (2014).

Os ensaios de recuperação foram realizados em escala de bancada, em um *Shaker*, sob agitação de 150 rotações por minutos (RPM) e temperatura de $25^\circ C$. Os procedimentos envolveram a utilização de lodo *in natura* e lodo seco.

A metodologia aplicada para cada tipo de lodo é especificada nas subseções 3.3.1 e 3.3.2.

3.2.1 Recuperação de alumínio utilizando lodo *in natura*

A metodologia para a acidificação do lodo *in natura* através da utilização do H_2SO_4 foi realizada com base no procedimento desenvolvido por De Julio, Santos e Oroski (2009). Amostras de 100ml, coletadas ao final das 48 horas dos ensaios de EC foram acidificadas através da adição de ácido sulfúrico a 1 mol/L até os pH's utilizados: 1, 2 e 3. Em seguida, as amostras foram agitadas durante diferentes tempos, e então filtradas em membrana de acetato celulose com diâmetro de poro de $0.45\mu m$ para análise da concentração de alumínio solúvel recuperado.

3.2.2 Recuperação de alumínio utilizando lodo seco

Os ensaios utilizando lodo seco foram realizados conforme o procedimento desenvolvido por Nair e Ahammed (2014). O lodo coletado dos ensaios de EC foi seco em estufa a $105^\circ C$ por 24 horas, para que toda umidade fosse retirada. Posterior a secagem, o lodo foi macerado por meio do uso de almofariz e pistilo até que as partículas apresentassem visualmente caráter homogêneo, conforme observado na Figura 6.

Figura 6 - Lodo seco macerado.



Fonte: O Autor (2020).

Certa quantidade de pó (lodo seco macerado) foi adicionada a 100ml de água, e em seguida a mistura foi acidificada por meio da utilização de H_2SO_4 a 1 mol/L até atingir os pH's: 1, 2 e 3. As amostras foram agitadas por diferentes tempos e filtradas (membrana $0.45\mu m$) para análise de alumínio recuperado.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises de pH e alumínio solúvel foram realizadas de acordo com o *Standard Methods*.

Para a medição do pH foi utilizado o Método Potenciométrico com leitura em *pHmetro Thermo Scientific Orion*.

Para a determinação do Al solúvel presente nas amostras (alumínio recuperado) (mg Al/L) foi realizado o método colorimétrico utilizando Kit Hach (método 8012) e posteriormente feita a leitura em espectrofotômetro Hach modelo 5000, conforme Anexo C (*DR 5000 Espectrofotômetro*, 2006).

3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

A otimização do processo de recuperação de alumínio foi realizada por meio de um planejamento fatorial. Segundo Costa e Almeida (2014), as principais vantagens do uso do planejamento fatorial são: redução do número de experimentos, análise simultânea dos fatores, otimização de mais de uma resposta ao mesmo tempo, além de permitir calcular e avaliar o erro experimental.

No presente estudo foi utilizado o planejamento K^x , em que K representa os níveis e x indica a quantidade de variáveis a serem analisadas. Neste estudo foram avaliados dois níveis – mínimo e máximo, originando um planejamento 2^x . Esse tipo de planejamento é o mais frequente, e mesmo com um número reduzido de níveis avaliados (>4), ainda se mostra vantajoso, pois permite verificar tendências importantes para a realização de investigações posteriores, sendo importante a sua análise inicial para provocar novos estudos mais direcionados, como por exemplo focar na técnica de maior eficiência (lodo *in natura* ou lodo seco), e verificar quais valores de pH e tempo de mistura proporcionam maior recuperação (NEVES et al., 2002).

3.4.1 Otimização do processo de recuperação de Al utilizando lodo *in natura*

Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 acrescido do ponto central em triplicata para a otimização do processo de recuperação utilizando lodo *in natura*. O ponto central tem como objetivo proporcionar ao experimento o uso aproximado da inferência estatística. A partir do uso do ponto central é viabilizado o cálculo dos resíduos, e conseqüentemente do erro padrão e das estimativas por intervalo.

Para otimização do processo, foram avaliadas duas variáveis independentes (fatores): pH e tempo de mistura, sendo a porcentagem de alumínio recuperado a variável dependente (resposta). Na Tabela 1 estão presentes os fatores e seus níveis (valores) avaliados. Foram realizados 7 ensaios, sendo que 3 foram referentes a triplicata do ponto central. Na Tabela 2 estão presentes todas as combinações dos ensaios realizados, de acordo com o *Software Statistica* versão 8.

Tabela 1 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para a otimização do processo de recuperação de alumínio utilizando lodo *in natura*.

Variáveis independentes	Fatores	NÍVEIS		
		(-1)	(0)	(1)
pH	Q1	1	2	3

Tempo de mistura (min)	Q2	10	20	30
---------------------------	----	----	----	----

Fonte: O Autor (2020).

Tabela 2 – Matriz do delineamento experimental utilizando lodo *in natura*.

Ensaio	FATORES	
	Q1	Q2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: O Autor (2020).

3.4.2 Otimização do processo de recuperação de Al utilizando lodo seco

Para os ensaios de recuperação utilizando lodo seco também foi feito um planejamento fatorial acrescido do ponto central em triplicata. No entanto, além do pH e tempo de mistura, avaliou-se também o conteúdo de lodo em pó como variável independente. Assim, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , com um total de 11 ensaios. Na Tabela 3 estão presentes os fatores e níveis das variáveis independentes. Na Tabela 4 estão presentes todas as combinações dos ensaios realizados, de acordo com o *Software Statistica* versão 8.

Tabela 3 - Fatores e níveis do planejamento fatorial para a otimização do processo de recuperação de alumínio utilizando lodo seco.

Variáveis independentes	Fatores	NÍVEIS		
		(-1)	(0)	(1)
pH	Q1	1	2	3
Tempo de mistura (min)	Q2	10	20	30
Conteúdo de lodo em pó (g)	Q3	1	5	10

Fonte: O Autor (2020).

Tabela 4 – Matriz do delineamento experimental utilizando lodo seco.

FATORES

Ensaio	Q1	Q2	Q3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: O Autor (2020).

3.5 ANÁLISE DOS DADOS

Os dados obtidos dos ensaios do planejamento fatorial foram analisados no *Software Statistica® 8 (Statsoft, Inc.)*, por meio de análise de variância (ANOVA), diagrama de Pareto e gráficos de superfície resposta (2D e 3D).

A ANOVA é uma metodologia utilizada para apresentar uma variável resposta numérica através de variáveis qualitativas, no caso desse trabalho as variáveis qualitativas são pH, tempo de misturas e conteúdo de sólido.

Com relação ao diagrama de Pareto, este é uma análise qualitativa que ordena as frequências em ordem decrescente, permitindo identificar o aspecto que mais interfere no resultado. A superfície resposta permite a otimização de um processo quando se têm influências de vários fatores resultando em uma variável resposta, podendo explorar as condições ótimas para trabalhar ou observar a sua sensibilidade.

4 RESULTADOS

As seções subsequentes apresentam os resultados, de forma a responder os objetivos propostos e assim proporcionar uma melhor interpretação dos resultados.

4.1 RESULTADOS DA PRESENÇA DE ÍONS ALUMÍNIO NO LODO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO

Para a obtenção dos resultados referentes a presença de Al no lodo, uma amostra de lodo após EC foi encaminhada ao departamento de química da UFSC, onde através do

procedimento de FAAS constatou-se um aumento de 4,4 mgAl/g presentes no lodo seco para 30,1 mgAl/g após 48 horas de aplicação da corrente elétrica, ou seja, através da eletrocoagulação houve um acréscimo de 25,7 mgAl/g lodo seco. Isso ocorreu devido ao processo de oxidação que ocorreu no ânodo que ao liberar os íons metálicos, os mesmos formaram ligações com os poluentes e sedimentaram-se. Assim, a presença de alumínio no lodo gerado por eletrocoagulação, viabiliza o processo de recuperação de alumínio.

4.2 RESULTADOS DO PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO (H_2SO_4) NA RECUPERAÇÃO DOS ÍONS ALUMÍNIO CONTIDO NO LODO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO

O processo de recuperação do Al presente no lodo foi realizado via ácida, utilizando como ácido o H_2SO_4 . Foram feitos ensaios de recuperação utilizando lodo *in natura* e seco. As características do lodo *in natura* e seco antes do processo de recuperação são descritas nas Tabela 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 – Características do lodo *in natura* antes do processo de acidificação.

Parâmetros	Valores
Al (mg/L)	0,046
pH	8,17
Total de alumínio a ser recuperado (mgAl/100mL de lodo <i>in natura</i>)	11,438

Fonte: O Autor (2020).

Tabela 6 – Características do lodo seco antes do processo de acidificação.

Parâmetros	1 grama	5 gramas	10 gramas
Al (mg/L)	0,023	0,042	0,036
pH	6,71	8,33	6,78
Total de alumínio a ser recuperado (mgAl/g de lodo seco)	30,1	150,5	301

Fonte: O Autor (2020).

Observando as Tabelas 5 e 6, há grande quantidade de lodo a ser recuperado tratando-se de um estudo em escala de bancada, que está presente tanto no lodo seco, quanto no lodo *in natura*. Diante destes resultados encontrados, foram feitas análises onde observou-se a

recuperação do Al nas duas diferentes condições. Os resultados com a porcentagem de recuperação são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Lodo *in natura* + ácido sulfúrico.

Ensaio	pH	Tempo de mistura (min)	Al Recuperado (%)
1	1	10	0,02
2	3	10	4,42
3	1	30	0,06
4	3	30	14,52
5	2	20	47,96
6	2	20	53,82
7	2	20	50,89

Fonte: O Autor (2020).

Tabela 8 – Lodo seco + ácido sulfúrico.

Ensaio	pH	Tempo de mistura (min)	Lodo em pó (g)	Al Recuperado (%)
1	1	10	1	0,0245
2	3	10	1	3,2315
3	1	30	1	0,0159
4	3	30	1	0,7425
5	1	10	10	4,0702
6	3	10	10	0,5802
7	1	30	10	4,0552
8	3	30	10	0,6184
9	2	20	5	3,7746
10	2	20	5	4,6948
11	2	20	5	2,7314

Fonte: O Autor (2020).

Observa-se que a porcentagem de alumínio recuperado utilizando lodo *in natura* se mostrou maior quando comparada ao uso de lodo seco, indicando ser o método de recuperação de maior benefício para a recuperação do Al.

As taxas de recuperação de alumínio utilizando lodo *in natura* são superiores que as encontradas no estudo com lodo seco, em que a recuperação de alumínio chegou a 53,85%, enquanto que com lodo seco essa recuperação não chegou a 5%.

Diante do exposto, salienta-se a confirmação da recuperação do alumínio gerado por EC presente no lodo e a seguir será discutida a sua representatividade quando estudados os modelos de análises estatísticas.

4.3 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO UTILIZANDO LODO *IN NATURA* E LODO SECO

Os dados de recuperação de alumínio utilizando lodo *in natura* e seco apresentados no item anterior foram avaliados estatisticamente por meio de um planejamento fatorial, a fim de otimizar cada processo. Análises de variância, diagramas de Pareto e gráficos de superfície foram feitos por meio do *Software Statisc 8*, apresentados a seguir. Os resultados foram divididos em 2 partes: Recuperação do Al utilizando lodo *in natura* e Recuperação do Al utilizando lodo seco.

4.3.1 Recuperação de alumínio utilizando lodo *in natura*

Para as análises estatísticas foram utilizados os resultados dos 7 ensaios realizados com lodo *in natura* (Tabela 7), sendo considerado o pH e tempo de mistura como as variáveis independentes e o % de alumínio recuperado como variável dependente.

Após a inserção dos dados no *Software* foi possível coletar os gráficos e tabelas para compreensão dos resultados (ANOVA, diagrama de Pareto e Superfície Resposta).

4.3.1.1 ANOVA

Os resultados da ANOVA são apresentados na Tabela 9, na qual pode-se observar que o coeficiente de determinação (R^2) teve um valor muito baixo (0,03677), indicando que apenas 36% dos dados de recuperação de alumínio utilizando lodo *in natura* se ajustam ao modelo matemático proposto. Quanto mais próximo de 1 for o valor do R^2 , mais preciso e mais preditiva será a análise. Dessa forma, o modelo não pode ser considerado uma análise preditiva, ou seja, o resultado é considerado insatisfatório, sendo necessário ajustes para a obtenção de resultados mais precisos.

O valor de p encontrada na Tabela 9 representa o grau de significância do presente experimento em valores estatísticos. O valor do grau de significância p utilizado nesse trabalho foi de $p = 5\%$, ou seja, para que a análise tenha um grau de significância e seja rejeitado a hipótese nula (pouca significância) é necessário que nosso resultado tenha um valor inferior a 5%, ou 0,05.

Tabela 9 – ANOVA: Var.; % Recuperado; R.sqr=,03677;Adj:0, (Spreadsheet17) 2**(2-0) design; MS Residual= 1221,97 DV; % Recuperado.

Fator	SS	df	MS	F	p
Tempo de mistura	25,705	1	25,705	0,021036	0,893878
(2) pH	88,925	1	88,925	0,072772	0,804835
1 by 2	25,301	1	25,301	0,020705	0,894708
Error	3665,921	3	1221,974		
Total SS	3805,852	6			

Legenda:

Factor = Fator

SS = Soma de quadrados

Df = Graus de liberdade

MS = Quadrado médio

F = variação entre médias da amostra / variação dentro das amostras

P = Probabilidade de significância

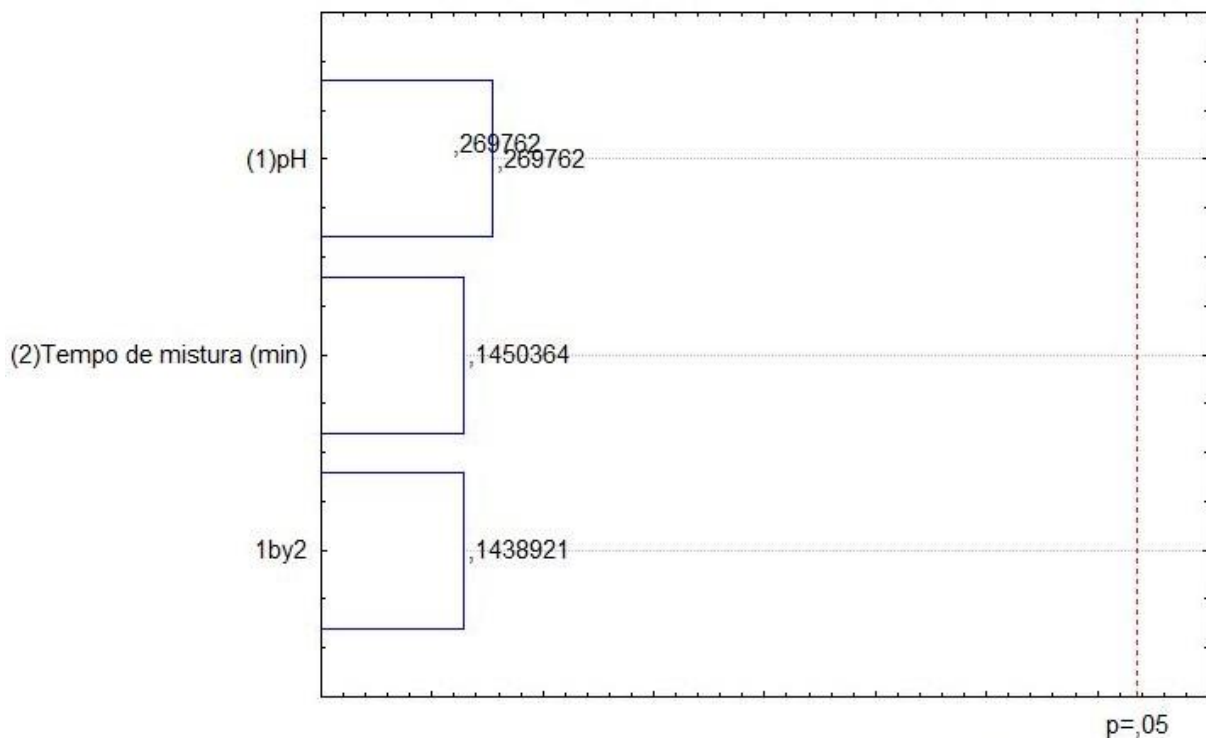
Fonte: O Autor (2020).

Como pode-se observar na Tabela 9, o valor de p foi superior ao limite de significância, para todos os fatores avaliados, considerando os presentes resultados como hipótese nula, ou seja, não consegue-se provar o grau de significância dos experimentos realizados.

4.3.1.2 Diagrama de Pareto

O Diagrama de Pareto apresentado na Figura 7 mostra que nenhum dos parâmetros e interação entre eles foi estatisticamente significativo na recuperação de alumínio presente em lodo *in natura*, a um nível de confiança de 95%, uma vez que as colunas não tocam a linha vermelha ($p > 0,05$).

Figura 7 – Gráfico de Pareto - Lodo *in natura*.



Fonte: O Autor (2020).

O presente resultado corrobora com o resultado apresentado na Tabela 9.

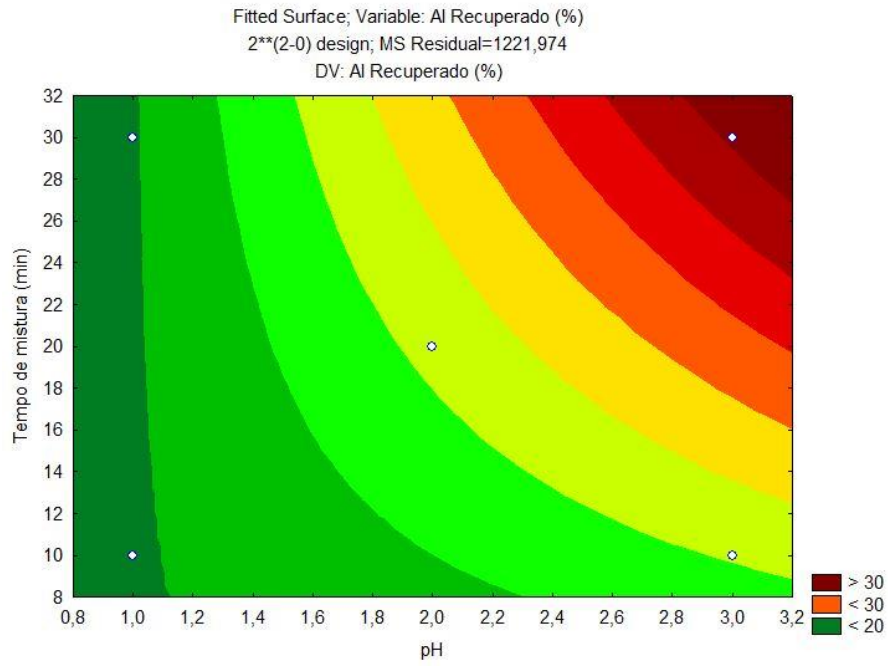
4.3.1.3 Gráficos de Superfície Resposta

Os gráficos de superfície resposta são gerados a fim de promover a otimização do processo. A aplicação dessa análise permite selecionar a combinação de níveis ótimos a fim de obter a melhor resposta para o processo.

Para obtenção das respostas, o método realiza planejamentos fatoriais nos quais são feitos ajustes a modelos matemáticos, conhecidos como etapas de deslocamento e modelagem, procurando mapear a superfície resposta em busca de um ponto ótimo desejado.

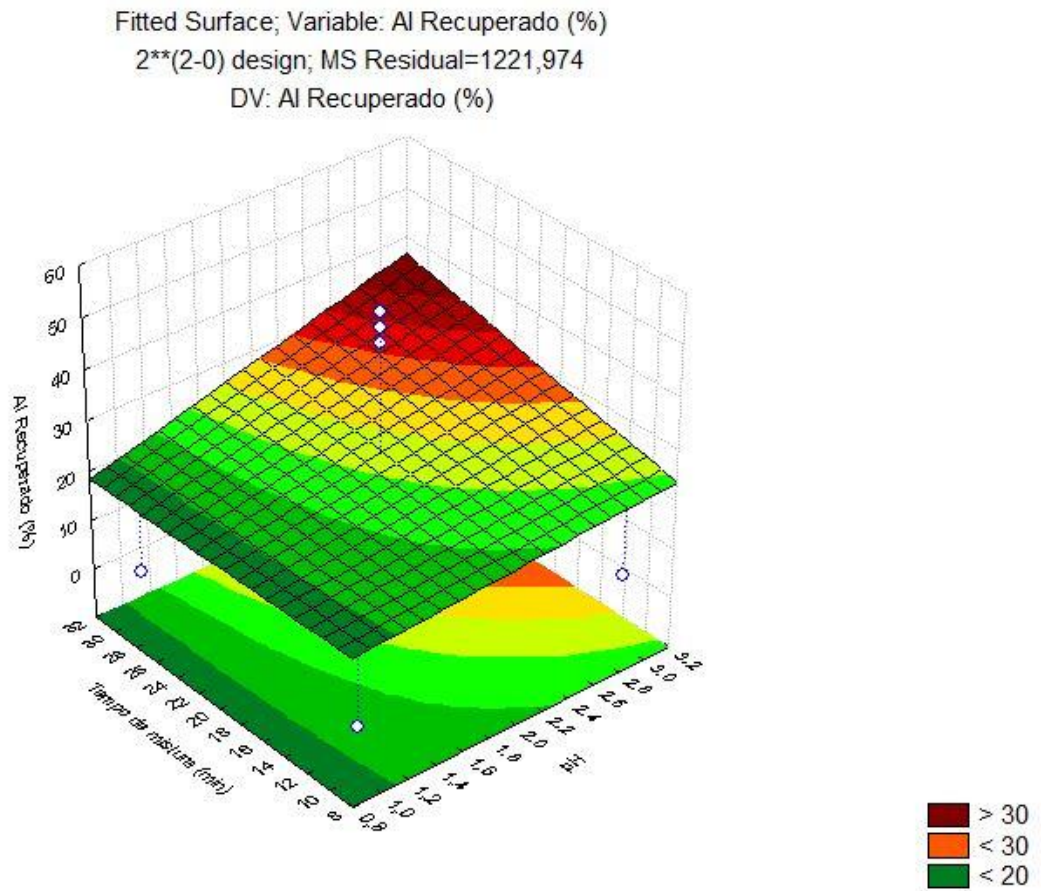
Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas as interações entre as variáveis testadas, a partir de um gráfico 2D e 3D, respectivamente. Observa-se que a maior porcentagem de recuperação de alumínio ocorre no maior pH testado (pH 3) quando combinado com o maior tempo de mistura (30 minutos). Isso vai em direção contrária ao que encontra-se na literatura, visto que Gonçalves et al. (1999) e Xu et al. (2009) observam que quanto menor o pH, maiores são as taxas de recuperação. Todavia, como visto na ANOVA, esse modelo não é preditivo, o que justifica esses valores contrários.

Figura 8 – Contorno Plotado - Lodo *in natura*.



Fonte: O Autor (2020).

Figura 9 – Superfície Plotada - Lodo *in natura*.



Fonte: O Autor (2020).

4.3.2 Recuperação de alumínio utilizando lodo seco

Para a análise estatística utilizando o lodo seco + ácido sulfúrico, foram utilizados os dados de recuperação de alumínio referentes aos 11 experimentos (Tabela 8). Nesse caso, além das variáveis independentes pH e tempo de mistura (min), avaliou-se o teor de lodo seco (g). Os resultados obtidos no *Software Statistica* são apresentados nas seções seguintes.

4.3.2.1 ANOVA

Os resultados da ANOVA relacionados à recuperação do lodo seco são apresentados na Tabela 10, na qual pode-se observar que o valor de R^2 foi mais próximo de 1 quando comparado com o valor para lodo *in natura*, indicando maior confiabilidade do modelo. Ainda assim, o modelo explica somente 62% do ajuste dos dados de recuperação de alumínio ($R^2 = 0,62376$), não sendo um modelo preditivo para este fim.

Tabela 10 - ANOVA: Var.; % Recuperado; R.sqr=,62376;Adj:,0594 (Spreadsheet 3) 2**(3-0) design; MS Residual= 3,172799 DV; % Recuperado.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Lodo seco	2,88061	1	2,88061	0,907907	0,394628
(2) Tempo de mistura	0,76534	1	0,76534	0,241220	0,649054
(3) pH	1,12002	1	1,12002	0,353008	0,584389
1 by 2	0,79439	1	0,79439	0,250374	0,643089
1 by 3	14,74372	1	14,74372	4,646910	0,097361
2 by 3	0,73644	1	0,73644	0,232110	0,655137
Error	12,69120	4	3,17280		
Total SS	33,73172	10			

Legenda:

Factor = Fator

SS = Soma de quadrados

Df = Graus de liberdade

MS = Quadrado médio

F = variação entre médias da amostra / variação dentro das amostras

P = Probabilidade de significância

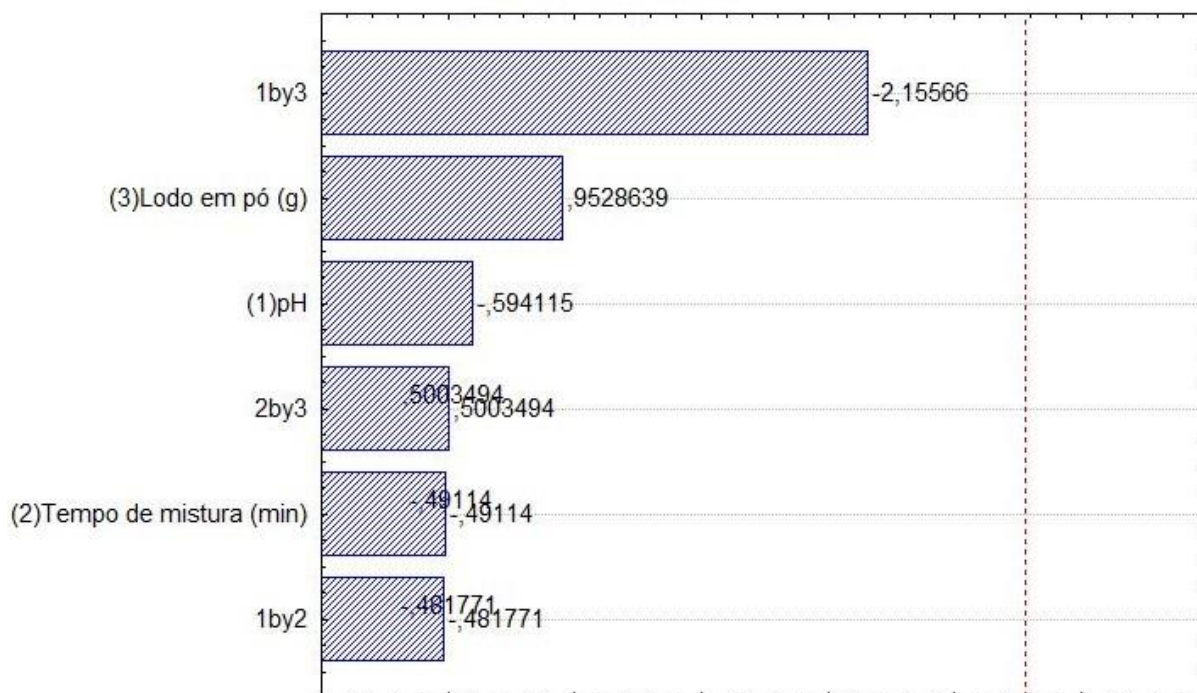
Fonte: O Autor (2020).

Assim como no processo de lodo *in natura*, o lodo seco apresentou todos os valores de p superiores ao valor de 0,05, ou seja, todos os valores de p confirmaram que a hipótese nula continua valendo em todos os parâmetros e suas combinações, que nenhum dos parâmetros ou combinações teve significância para o resultado encontrado.

4.3.2.2 Diagrama de Pareto

Conforme é apresentado na Figura 10, o Diagrama de Pareto mostra que nenhuma das variáveis independentes e suas interações foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%.

Figura 10 – Gráfico de Pareto - Lodo seco.



Fonte: O Autor (2020).

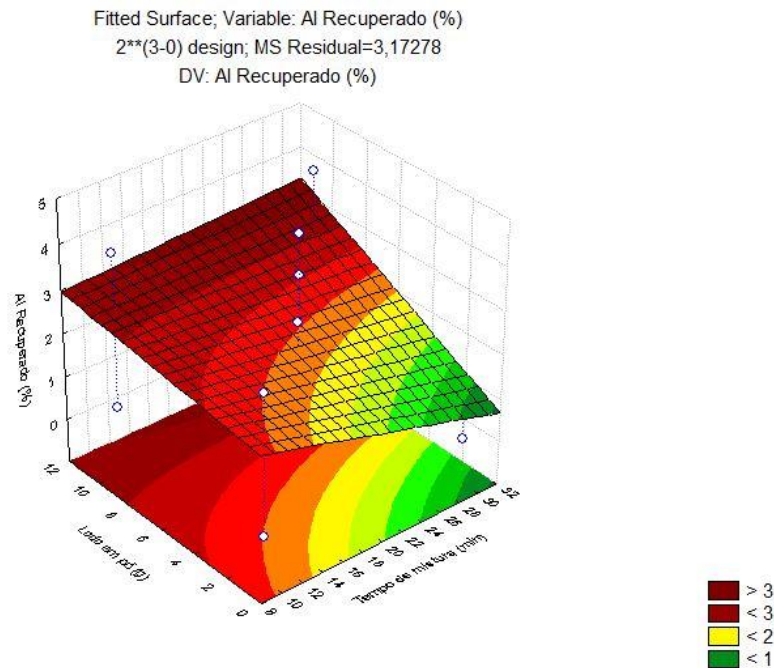
4.3.2.3 Gráficos de Superfície Resposta

Para análise de superfície resposta do lodo seco foram utilizadas a combinação das 3 variáveis independentes entre si.

As análises feitas foram entre 2 fatores simultâneos aliados ao valor do ponto central da variável independente não listada, totalizando 3 tipos diferentes de combinações: Teor de lodo em pó X Tempo de mistura; Tempo de mistura X pH e Teor de lodo em pó X pH.

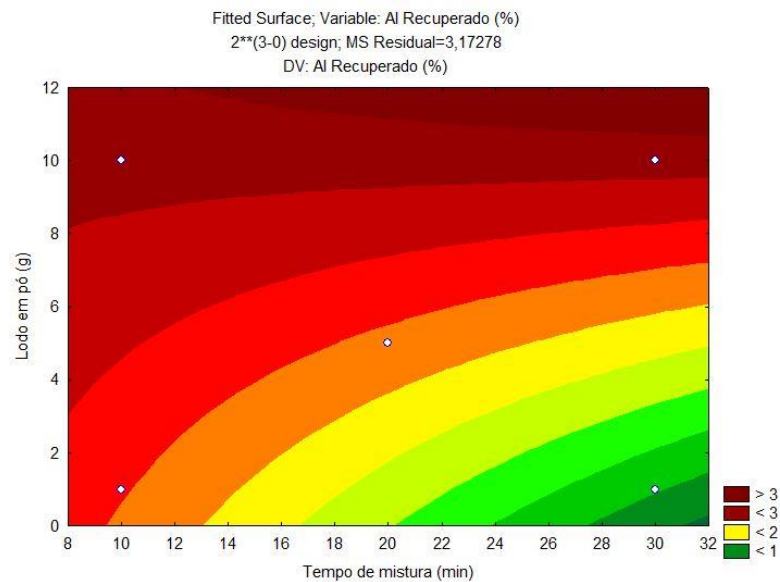
Na primeira análise foi utilizado as variáveis Teor de lodo em pó X Tempo de mistura, como observado nas Figuras 11 e 12.

Figura 11 – Superfície Plotada - Teor de lodo em pó X Tempo de mistura.



Fonte: O Autor (2020).

Figura 12 – Contorno plotado - Lodo em pó X Tempo de mistura.

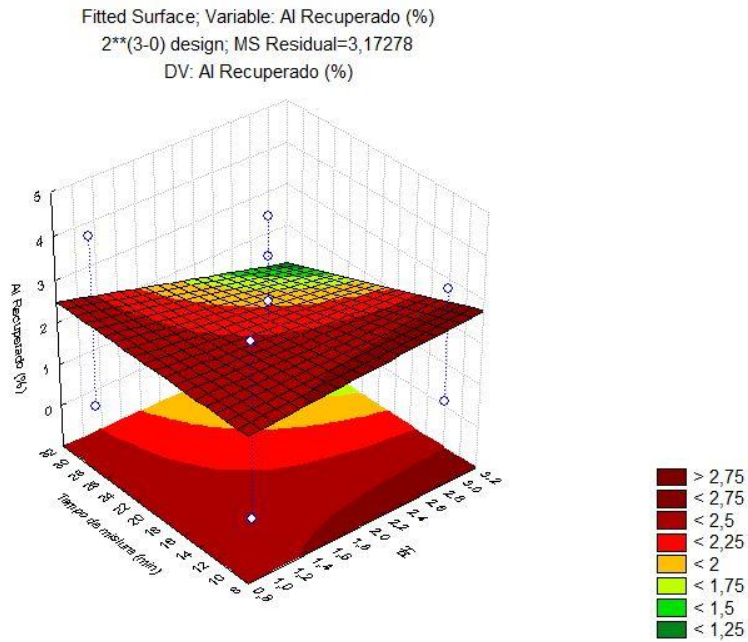


Fonte: O Autor (2020).

Atráves das Figuras 11 e 12, observa-se que a recuperação de alumínio apresentou maiores valores quando as amostras analisadas possuíam maiores quantidades de lodo (g), o que justifica-se pelo fato que havia mais alumínio a ser recuperado nessas amostras.

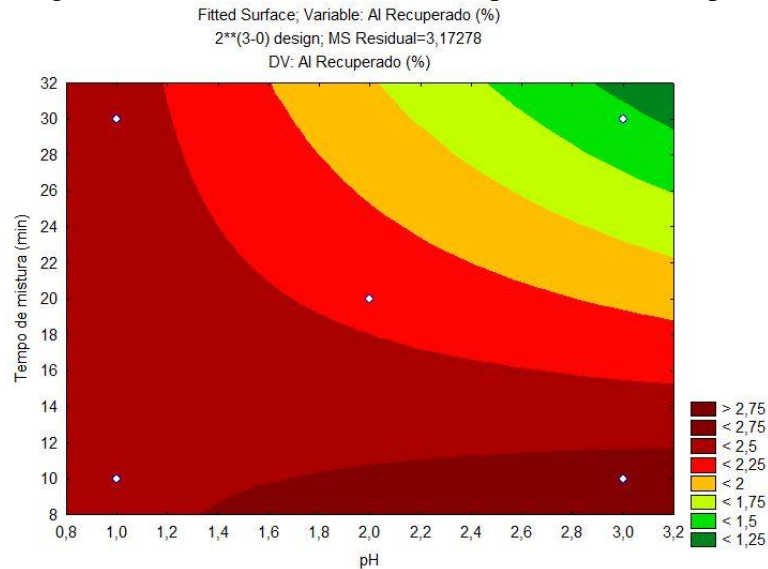
Nas Figuras 13 e 14 é apresentada a interação entre o Tempo de mistura X pH na recuperação de alumínio.

Figura 13 – Superfície Plotada - Tempo de Mistura X pH.



Fonte: O Autor (2020).

Figura 14 – Contorno Plotado - Tempo de Mistura X pH.

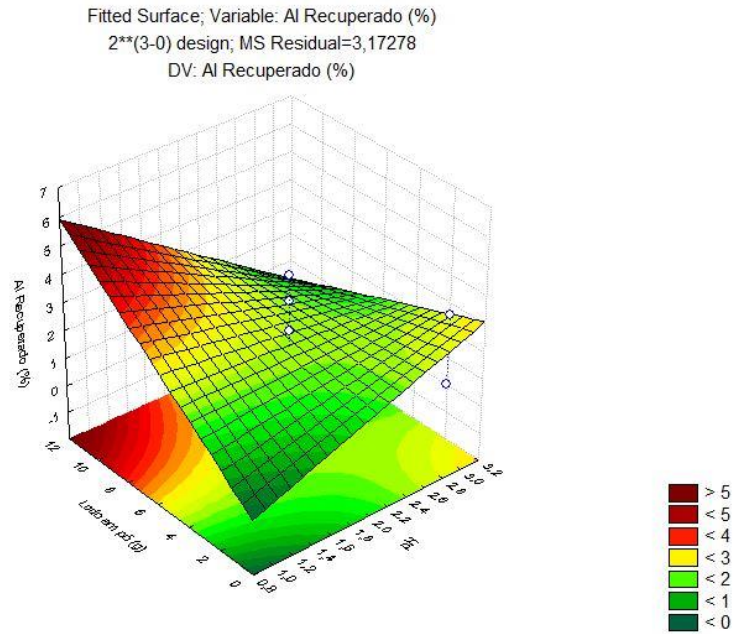


Fonte: O Autor (2020).

Observa-se que o pH 1 combinado com qualquer tempo de mistura apresenta a mesma faixa de recuperação de alumínio, diferentemente de quando utiliza-se o pH 3, o qual apresenta maior taxa de recuperação combinado com o tempo de mistura igual a 10 min, e menor recuperação em tempo de mistura igual a 30 min, evidenciando que o aumento do tempo de mistura foi prejudicial nesse caso.

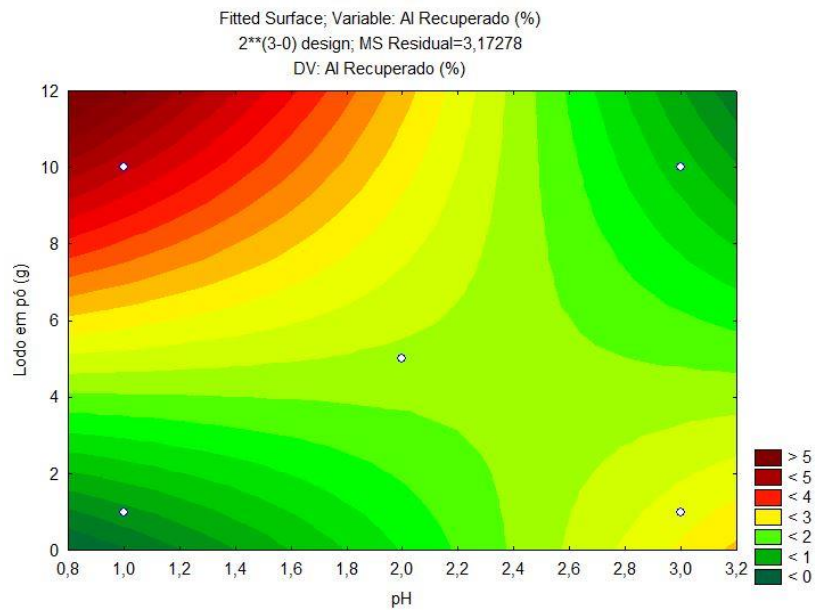
Na última análise é apresentada a interação entre o Teor de lodo em pó X pH, através das Figuras 15 e 16.

Figura 15 – Superfície Plotada - Teor de lodo em pó X pH.



Fonte: O Autor (2020).

Figura 16- Contorno Plotado - Lodo em pó X pH.



Fonte: O Autor (2020).

A Figura 16 mostra que a combinação entre quantidade de lodo (10g) e pH 1 proporcionou a maior taxa de recuperação, porém, uma faixa de recuperação em torno de apenas 5%, mostrando resultados não muito animadores quando comparados à recuperação do lodo *in natura*.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, pode-se concluir que a recuperação de alumínio contido no lodo, como resultado do processo de eletrocoagulação, pode ser realizada através da recuperação por via ácida, utilizando o ácido sulfúrico.

O processo de recuperação de alumínio utilizando lodo *in natura* apresentou potencial de recuperação superior ao de lodos secos, com recuperação de até 10 vezes mais, mostrando ser um método mais viável de ser aplicado com lodo *in natura*.

A utilização do planejamento fatorial possibilitou através de um número reduzido de ensaios, uma comparação estatística entre os dois tipos de lodo, indicando que nenhum dos modelos matemáticos propostos são preditivos para a recuperação de alumínio, sendo necessário outros estudos para a otimização dos processos.

Diante do exposto, o estudo mostrou a necessidade de estudos mais aprofundados quanto a recuperação de Al presente no lodo de eletrocoagulação por via ácida, diante do fato que na própria literatura da área, pesquisas que exploram o respectivo tema ainda são escassas, e normalmente, referem-se ao processo de tratamento de água de abastecimento e não ao tratamento de esgoto.

REFERÊNCIAS

- ALTMANN, P.; et al. Retrospective study of the Camelford water incident. **BMJ Journal**, v. 319, n. 9, p. 807–811, 1999.
- BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 434–439, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.06.017>. Acesso em: 8 fev. 2020.
- BASSI, B. L. T.; FERNANDES, W. S.; LAPENA, S. A. B. Neurotoxicidade do alumínio na doença de Alzheimer. **Revista Univap**, v. 22, n. 40, 319 p. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.18066/revistaunivap.v22i40.800>. Acesso em: 8 fev. 2020.
- BATTISTELLI, A. A. **Eletrobiorreator a membrana aplicado ao tratamento de efluentes sanitários objetivando a remoção de nutrientes e o controle da colmatção**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2018.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Atlas Esgotos - Despoluição de bacias hidrográficas**. Brasília/DF, 2017. Disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/ATLASESGOTOSDespoluicaoodeBaciasHidrograficas-ResumoExecutivo_livro.pdf. Acesso em: 8 fev. 2020.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>. Acesso em: 8 fev. 2020.
- COSTA, M. C. B.; ALMEIDA, C. R. R. **A importância do ensino da ferramenta de planejamento fatorial para estudantes de engenharia**. Congresso Brasileiro de Educação Em Engenharia, XXXIX, 2014. p. 55-68.
- DE JULIO, M.; SANTOS, M.; OROSKI, F. 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**, v. 1, n. 1, p. 13-28, 2009.
- ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Ciência Rural**, v. 31, n. 3, p. 531–541, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0103-84782001000300030>. Acesso em: 10 fev. 2020.
- FREITAS, J. G. de; FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELI, R. P. Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 137–145, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522005000200007>. Acesso em: 10 fev. 2020.
- FOLLMANN, H. V. D. M. **Recuperação de alumínio contido no licor misto de eletrobiorreatores a membrana e seu potencial de uso**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2019.

GIWA, A.; AHMED, I.; HASAN, S. W. Enhanced sludge properties and distribution study of sludge components in electrically-enhanced membrane bioreactor. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 78–85, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.035>. Acesso em: 10 fev. 2020.

GONÇALVES, R. F.; et al. Recuperação de coagulantes de lodos de estações de tratamento de águas. In: **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

GUIMARÃES, N. C. **Recuperação de Coagulante a partir da Acidificação de Resíduos Gerados na Estação de Tratamento de Água do Rio Manso**. 2005. 124 p. <http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/176M.PDF>

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR). **Bioresource Technology**, v. 120, p. 199–205, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.06.043>. Acesso em: 10 fev. 2020.

HUA, L. C.; et al. Effects of electro-coagulation on fouling mitigation and sludge characteristics in a coagulation-assisted membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 29–36, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.062>. Acesso em: 10 fev. 2020.

IWAKI, G. **Destinação Final de Lodos de ETAs e ETEs**. In: Portal Tratamento de Água, 2018. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/destinacao-final-de-lodos-de-et-as-e-etes/>. Acesso em: 10 fev. 2020.

LIBERATO NETO, R. (2007). Geração e combustão do hidrogênio obtido através do processo de eletrólise da água. 2007. Disponível em: http://sites.poli.usp.br/d/pme2600/2007/Artigos/Art_TCC_018_2007.pdf. Acesso em: 15 fev. 2020.

MIGUEL, P. S. B.; et al. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sistemas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. **CES Revista**, v. 24, p. 11–30, 2010.

METCALF; EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (McGraw-Hil). 2003.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC) — science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29–41, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5). Acesso em: 10 fev. 2020.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>. Acesso em: 10 fev. 2020.

NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. Coagulant recovery from water treatment plant sludge and reuse in post-treatment of UASB reactor effluent treating municipal wastewater.

Environmental Science and Pollution Research, v. 21, n. 17, p. 10407–10418, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2900-1>. Acesso em: 15 fev. 2020.

NEVES, C. DE F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. DE A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 327–329, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000200022>. Acesso em: 10 fev. 2020.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETES em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 2: influência de fatores de projeto e operação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 358–368, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522005000400012>. Acesso em: 15 fev. 2020

SANTANA, M. M. de. Avaliação da eletrocoagulação como pré-tratamento e avaliação da eletrocoagulação como pré-tratamento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná: Curitiba/PR, 2018.

TAFTI, A. D.; et al. Optimized coupling of an intermittent DC electric field with a membrane bioreactor for enhanced effluent quality and hindered membrane fouling. **Separation and Purification Technology**, v. 152, p. 7–13, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2015.07.004>. Acesso em: 15 fev. 2020.

ULMERT, H., & SÄRNER, E. The ReAl Process – a combined membrane and precipitation process for recovery of. 273–281. 2005

USEPA, 1996. United States Environmental Protection Agency. Acid Dig. sediment, sludge soils. Method 3050B.

XU, G. R.; et al. Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 663–669. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.008>. Acesso em: 15 fev. 2020.