

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS

IVANA DANDOLINI

**RECICLAGEM DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA -  
PRODUÇÃO DE COAGULANTE POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA.**

Porto Alegre

2014

IVANA DANDOLINI

**RECICLAGEM DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA -  
PRODUÇÃO DE COAGULANTE POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA.**

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

**Orientador:** Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider.

Porto Alegre

2014

IVANA DANDOLINI

**RECICLAGEM DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA -  
PRODUÇÃO DE COAGULANTE POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA.**

**Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.**

---

**Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider**

---

**Coordenador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker**

**Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_**

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Elvis Carissimi – UFSM \_\_\_\_\_**

**Dr(a). Eunice Maria Vigânico – UFRGS \_\_\_\_\_**

**Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes – UNOESC \_\_\_\_\_**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Ivo André H. Schneider pela orientação, paciência, dedicação e amizade.  
A CORSAN, na pessoa da Cristina Alfama, por proporcionar as condições para execução  
desse trabalho.

Aos colegas do LEAMet, LAPROM e LTM pelo auxílio na execução dos ensaios.

A UFRGS pela infraestrutura e recursos disponibilizados.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho, em especial ao  
Pedro Ivo Viletti, pelo auxílio, dedicação e amizade.

## RESUMO

A conversão do lodo em coagulante é uma das práticas considerada adequada para minimizar o impacto ambiental de destinação do lodo. A solubilização dos coagulantes e sua reciclagem permitem minimizar os custos e os problemas associados à disposição final dos lodos gerados em ETAs. Os processos de recuperação dos coagulantes podem ser realizados por via ácida, via alcalina e via extração com solventes orgânicos por complexação/quelação. Entretanto, a recuperação por via ácida (Processo Fulton) é a que tem se demonstrado a mais viável, tanto técnica como economicamente. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a possibilidade de recuperação de coagulante a partir do lodo de uma estação de tratamento de água. Optou-se pelo processo de recuperação por via ácida, utilizando-se ácido sulfúrico. A metodologia do trabalho envolveu: (a) a caracterização do lodo da ETA; (b) ensaios práticos de acidificação para recuperação de um coagulante misto à base de ferro e alumínio (considerando-se o uso de lodo “in natura” na forma pastoso/líquida, lodo seco a 105°C e lodo calcinado a 500°C; (c) análises dos coagulantes obtidos; (d) caracterização do lodo residual de acordo com NBR 10.004 (2004); e (e) realização de testes de tratamento de água com o coagulante obtido à partir do lodo de forma comparativa com o coagulante em uso atualmente na ETA. Os resultados demonstram que a recuperação do coagulante somente foi efetiva após a calcinação do lodo da ETA, para a eliminação da matéria orgânica presente. A aplicação do coagulante reciclado no tratamento de água foi igualmente eficiente ao coagulante tradicionalmente empregado, ambos atendendo a qualidade da água exigida na Portaria 2914/2011.

Palavras-chave: lodo de ETA, coagulante, reciclagem.

## ABSTRACT

The conversion of coagulant sludge is one of the practices considered adequate to minimize the environmental impact of disposal of sludge. The solubilization of coagulants and enable their recycling to minimize the costs and problems associated with the disposal of sludge generated in ETAs. The coagulant recovery process may be performed by acid- route, and route via alkaline extraction by organic complexing / chelating solvents. However, the recovery by acid pathway (Case Fulton) is the one that has shown the most feasible , both technically and economically . The objective of this study was to evaluate the recoverability of coagulant sludge from a water treatment plant. We chose the recovery process by acid pathway, using sulfuric acid. The methodology of work involved : ( a ) the characterization of sludge by ETA; ( b ) practical tests acidification recovery of a mixed coagulant based on iron and aluminum (considering the use of sludge " in natura " in paste / liquid form , dried sludge at 105 ° C and calcined sludge at 500 ° C ); ( c ) analyzes of coagulants obtained; ( d ) characterization of residual sludge according to NBR 10004 (2004 ); and ( e ) conducting tests with water treatment coagulant obtained from the sludge in comparison with the coagulant in use today in the ETA . The results demonstrate that recovery of coagulant was only effective after calcination of the sludge ETA for the removal of organic matter. The application of recycled coagulant in water treatment was also effective in traditional coagulant employee, serving both the water quality required in Ordinance 2914/2011.

Keywords: WTS, coagulant recycling.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 –	Esquema de uma estação de tratamento de água com tratamento completo ou convencional.....	15
Figura 2 –	Fluxograma ilustrativo do procedimento experimental.....	29
Figura 3 –	Imagens do lodo úmido (a) lodo seco (b) e lodo calcinado (c).....	34
Figura 4 –	Concentrações de Alumínio e Ferro presentes nas amostras de lodo da ETA Canoas-Niterói.....	47
Figura 5 –	Difração de raios X do lodo da ETA Canoas-Niterói - Amostra 1.....	48
Figura 6 –	Difração de raios X do lodo da ETA Canoas-Niterói - Amostra 2.....	48
Figura 7 –	Teste para evidenciar a presença de gás sulfídrico.....	50
Figura 8 –	Percentual de recuperação de Fe e Al para o lodo calcinado em relação ao volume de ácido utilizado para a lixiviação.....	52
Figura 9 –	Imagem do lixiviado do lodo calcinado, após concentração por evaporação e Solidificação.....	55
Figura 10 –	Difração de raios X para o coagulante obtido do lodo calcinado, após concentração e solidificação – Amostra 1.....	55
Figura 11 –	Difração de raios X para o coagulante obtido do lodo calcinado, após concentração e solidificação – Amostra 2.....	56
Figura 12 –	Imagem mostrando as características da água tratada.....	57
Figura 13 –	Teste de jarro realizado coagulante obtido a partir do lodo calcinado.....	58
Figura 14 –	Teste de jarro realizado coagulante em uso na ETA em estudo.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Procedimentos empregados na análise elementar do lodo.....	33
Tabela 2 -	Procedimentos empregados na análise dos coagulantes obtidos a partir da amostra 2 para lodo líquido e lodo calcinado.....	39
Tabela 3 -	Parâmetros inorgânicos e metodologias de análise de água, previstas na Portaria 2914/2011, empregados na análise da água tratada com o coagulante produzido a partir do lodo calcinado e do coagulante tradicionalmente empregado na ETA.....	41
Tabela 4 -	Procedimentos empregados na análise elementar do lodo calcinado.....	42
Tabela 5 -	Umidade e teor de sólidos nas amostras de lodo da ETA.....	44
Tabela 6 -	Fluorescência de Raios X – amostras 6 e 7 de lodo seco.....	45
Tabela 7 -	Análise elementar do lodo da ETA Canoas-Niterói (base seca m/m).....	46
Tabela 8.	Fases cristalinas nas análises de Difração de Raios X para as amostras do lodo da ETA Canoas-Niterói (base seca).....	47
Tabela 9 -	Análise de Al do lodo em diferentes ETAs da CORSAN.....	49
Tabela 10 -	Redução % em massa na lixiviação ácida realizada nos lodos úmido e seco da amostra 1 da ETA em estudo.....	49
Tabela 11 -	Redução em massa da amostra 1 na etapa de calcinação seguida da etapa de lixiviação ácida do lodo.....	50
Tabela 12 -	Valores de recuperação de alumínio e ferro para os lodos seco e calcinado das amostras analisadas da ETA em estudo.....	51
Tabela 13 -	Percentual de recuperação de Ferro e Alumínio no coagulante recuperado a partir do lodo calcinado, com variação do volume de ácido utilizado.....	52
Tabela 14 -	Caracterização dos lixiviados obtidos a partir dos lodos líquido e calcinado..	53
Tabela 15 -	Concentrações de Al e Fe nos coagulantes obtidos a partir da lixiviação das amostras de lodo calcinado.....	54
Tabela 16 -	Resultados de análise de água para os parâmetros de consumo humano, segundo Portaria 2914/2011.....	59
Tabela 17 -	Análise elementar do resíduo do lodo calcinado após acidificação.....	61



- Tabela 18 - Resultados dos ensaios de lixiviação conforme NBR 10.005 (ABNT, 2004b) do lodo da ETA Corsan referente a amostra 4 com as seguintes etapas de preparação: secagem; secagem e calcinação; e, secagem, calcinação, acidificação e neutralização..... 62
- Tabela 19 - Resultados dos ensaios de solubilização conforme NBR 10.006 (ABNT, 2004c) do lodo da ETA Corsan referente a amostra 4 com as seguintes etapas de preparação: secagem; secagem/calcinação e secagem/calcinação/acidificação/neutralização..... 63

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	OBJETIVOS.....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1	ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA).....	15
2.2	TRATAMENTO DE ÁGUA POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	17
2.3	LODO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	20
2.4	RECUPERAÇÃO DE COAGULANTE A PARTIR DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	21
2.4.1	Recuperação de Coagulantes por Via Ácida.....	22
2.4.2	Recuperação de Coagulantes pela Via Alcalina.....	23
2.4.3	Recuperação de Coagulantes via Extração com Solventes Orgânicos.....	23
2.4.4	Recuperação por Complexação/Quelação.....	24
2.5	ESTUDOS SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO ADEQUADA DO LODO DE ETAs .....	25
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	29
3.1	MATERIAIS.....	30
3.1.1	Amostras de Lodo.....	30
3.1.2	Reagentes e Materiais de laboratório.....	31
3.1.3	Equipamentos.....	31
3.2	MÉTODOS.....	32
3.2.1	Coleta das amostras de lodo.....	32
3.2.2	Caracterização Química das Amostras de Lodo.....	32
3.2.3	Preparação das Amostras do Lodo da ETA Niterói.....	34
3.2.4	Acidificação/lixiviação do lodo.....	34
3.2.5	Análise da redução de massa do lodo pela lixiviação.....	37
3.2.6	Análise de recuperação dos elementos de interesse no lixiviado.....	37
3.2.7	Análise de reações secundárias – geração gás sulfídrico.....	38
3.2.8	Caracterização do Coagulante.....	38
3.2.9	Aplicação do Coagulante.....	40
3.2.10	Análise do Lodo Residual após Lixiviação.....	42
3.2.11	Tratamento Estatístico dos Dados.....	43

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LODO DA ETA CANOAS NITERÓI.....	44
4.2	ESTUDOS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DO LODO DA ETA CANOAS NITERÓI .....	49
4.3	CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADOS - COAGULANTES.....	53
4.4	ENSAIO DE COAGULAÇÃO COM COAGULANTE RECUPERADO E COAGULANTE EM USO NA ETA EM ESTUDO.....	57
4.5	CARACTERÍSTICAS DO LODO RESIDUAL .....	60
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	65
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	67
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	68

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional tem solicitado uma demanda sempre crescente de água com boa qualidade. A indústria da água de abastecimento, quando utiliza o tratamento completo ou convencional (coagulação, floculação, decantação e filtração), transforma água inadequada para consumo humano em um produto que esteja de acordo com padrões de potabilidade (Cordeiro, 1999).

O sistema convencional de tratamento realiza a remoção de partículas finas em suspensão presentes na água bruta. Para que esse processo seja bem sucedido, é necessária a aplicação de produtos químicos que possam desestabilizar as partículas coloidais, formando agregados com tamanho suficiente para sua posterior remoção. Nesse processo são utilizados sais de ferro e alumínio, os quais são capazes de provocar a desestabilização das partículas em coágulos. Polímeros floculantes podem também ser empregados como auxiliares no processo, aumentando o tamanho dos coágulos e denominados de flocos (Bratby, 2006).

O processo exige reatores para rápida dispersão dos reagentes e câmaras de mistura lenta para formação final do agregado. Após essa etapa é necessário remover os agregados (coágulos ou flocos) para a clarificação da água, operação essa realizada em decantadores, ou, alternativamente, em flotores. A água decantada com parte do material que não sedimenta é encaminhada aos filtros para clarificação final. Assim, grande parcela do material removido fica retida nos decantadores e outra parcela, nos filtros. Por meio dessas operações, as estações de tratamento de água produzem água para abastecimento e também geram resíduos. Os resíduos são o lodo acumulado nos decantadores e a água de lavagem dos filtros (Cordeiro, 1999; Bratby, 2006).

No caso dos decantadores, os lodos são classificados como “resíduos sólidos” pela NBR 10004 (2004) e, portanto, devem ser tratados e dispostos adequadamente. Os resíduos dos decantadores têm em sua composição grandes concentrações de alumínio quando o sulfato de alumínio é utilizado como coagulante primário. Esse material, quando disposto em rios com baixa velocidade ou lagos, causa problemas, principalmente na camada bentônica. A disposição agrícola também é problemática, pois o alumínio é tóxico, em grandes concentrações, para a maioria dos vegetais (Cordeiro, 1999).

Assim, em função das grandes quantidades geradas deste resíduo, soluções devem ser encontradas para uma adequada destinação ou reciclagem do material. Alternativas sugeridas

incluem (Reali, 1999): (a) disposição em aterros sanitários; (b) codisposição com biossólidos; (c) disposição controlada em certos tipos de solos; (d) aplicações industriais diversas (fabricação de tijolos, materiais de construção, bases para pavimentos); (e) incineração; e (f) a conversão do lodo novamente em coagulante, retornando ao processo de tratamento de água. O enfoque da presente proposta está na conversão do lodo em coagulante para uso no tratamento de água.

A conversão do lodo em coagulante é uma das práticas considerada adequada para minimizar o impacto ambiental de destinação do lodo. A solubilização dos coagulantes e sua reciclagem permitem minimizar os custos e os problemas associados à disposição final dos lodos gerados em Estações de Tratamento de Água (ETAs). Uma vez que cerca de 35% a 50% dos sólidos presentes no lodo são hidróxidos, a recuperação dos coagulantes, além de diminuir o volume de lodo a ser descartado, promove o reciclo dos produtos químicos dosados no tratamento (Gonçalves et al,1999). Os processos de recuperação dos coagulantes podem ser realizados por via ácida, via alcalina e via extração com solventes orgânicos por complexação/quelação. Entretanto, a recuperação por via ácida (Processo Fulton) é que, no passado, se demonstrou como a técnica mais viável, tanto técnica como economicamente (Fulton,1974). O volume de lodo excedente após a recuperação por via ácida pode ser reduzida em cerca de 45% (Cordeiro, 1981). Estudos conduzidos na Finlândia mostraram uma redução de 40% nos custos de disposição dos lodos previamente submetidos à recuperação dos coagulantes via ácida (AWWA, 1978). Estudos conduzidos no Espírito Santo, Brasil, mostraram que esse valor pode variar substancialmente em função das características do manancial de captação e dos procedimentos aplicados na ETA (Piotto,1995).

## **1.1 OBJETIVOS**

O presente trabalho teve como objetivo geral desenvolver uma rota que permita a reciclagem do lodo de estações de tratamento de água, através da obtenção de coagulante à base de sulfato de alumínio, para reaproveitamento na própria estação de tratamento de água.

Os objetivos específicos foram:

- a) caracterização de lodo da estação de tratamento de água;

- b) desenvolvimento de estudos em laboratório para reciclagem de coagulante misto de sulfato de alumínio e ferro, a partir da lixiviação ácida com ácido sulfúrico;
- c) realização de testes em bancada de tratamento de água com o coagulante produzido a partir do lodo;
- d) análise das características da água tratada em comparação com o coagulante em uso conforme Portaria 2914/2011 - inorgânicos;
- e) caracterização do lodo residual de acordo com NBR 10.004/2004.

Como delimitação da pesquisa o trabalho restringe-se a ETA do estado do Rio Grande do Sul, mais especificamente a unidade Niterói, situada na cidade de Canoas, no período entre 2010 e 2011, onde a mesma utiliza o processo completo de tratamento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Estação de Tratamento de Água (ETA)

As estações de tratamento de água são parte fundamental dos sistemas de abastecimento de água potável para a população, principalmente quando se utilizam mananciais superficiais. Dentre essas estações, o sistema convencional ou completo de tratamento é utilizado pela maioria (Figura 1). Esse sistema realiza a remoção de partículas finas em suspensão e em solução presentes na água bruta. Para que o processo seja bem-sucedido, é necessária a aplicação de produtos químicos que possam desestabilizar as partículas coloidais, formando flocos com tamanho suficiente para sua posterior remoção. Nesse processo são utilizados sais de ferro e alumínio, os quais, através de suas cargas e de seus produtos de hidrólise, são capazes de provocar a desestabilização de partículas. A ação desses sais na formação dos flocos exige operações unitárias de rápida mistura para dispersão do reagente e câmaras de mistura lenta para formação final do floco (Cordeiro, 1999).

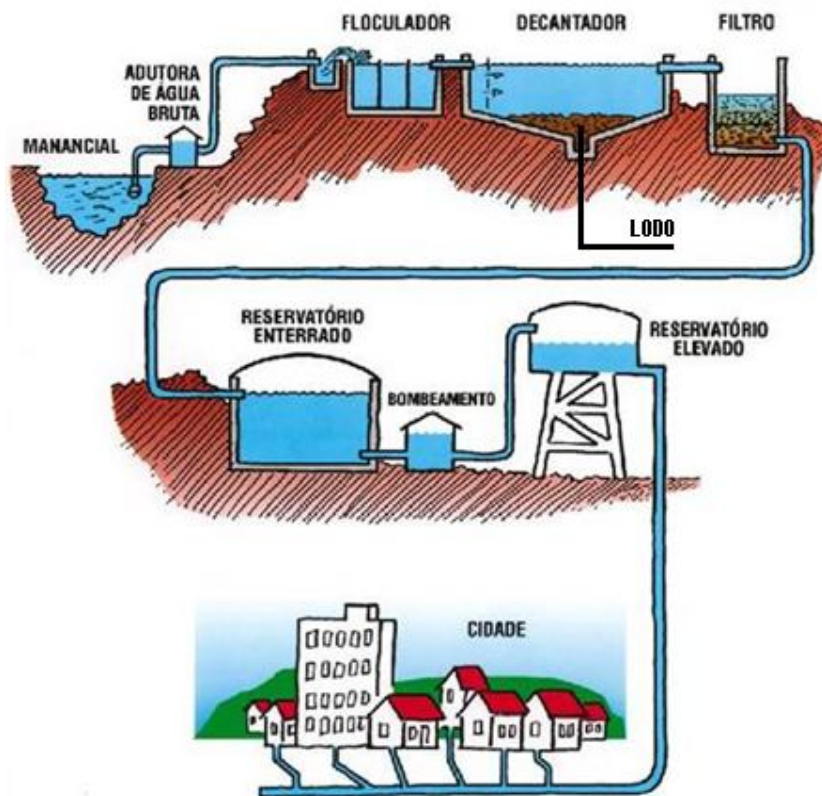


Figura 1. Esquema de uma estação de tratamento de água com tratamento completo ou convencional (Fonte CORSAN, 2014).

Após a formação dos flocos, é necessária sua remoção para clarificação da água, operação realizada nos decantadores, que são grandes tanques onde esse material sedimentado fica retido durante vários dias ou algumas horas, dependendo da forma de limpeza utilizada nos tanques. A água decantada com parte dos flocos que não sedimentam é encaminhada aos filtros para clarificação final. Assim, grande parcela dos flocos fica retida nos decantadores e outra parcela nos filtros. Dessa forma, as estações de tratamento de água (ETAs) produzem água potável para abastecimento, mas também geram resíduos. Esses resíduos tem origem nos decantadores, na lavagem dos filtros e na lavagem dos tanques de preparo de soluções de produtos químicos e, na maioria das vezes, acabam sendo lançados no ambiente, normalmente em cursos de água próximo à ETA (Cordeiro,1993). Essa prática está em desacordo com a legislação vigente, pois pode alterar consideravelmente as características desses corpos receptores (Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS – 2010).

Segundo Andreoli et al. (2006), os órgãos ambientais vem questionando a prática do descarte de lodo de estações de tratamento de água nos corpos receptores, demandando soluções urgentes para o setor.

No Brasil, do total de água tratada produzida e distribuída, 64,3% tem origem em estações de tratamento convencional, de ciclo completo, com geração de lodo. Do total de municípios que possuem tratamento de água, 37,7% possuem geração de lodo e desses, 67,8% destinam o lodo gerado para corpos hídricos (99,5% rios e 0,5% mares). No estado do Rio Grande do Sul os percentuais não apresentam alteração significativa. Do total de municípios do estado, 30,4% possuem tratamentos de água com geração de lodo, e desses, 67,5% também destinam o lodo gerado para corpos hídricos (98% rios e 2% mares) (IBGE, 2008).

Dessa forma, diariamente são gerados no Brasil alguns milhões de toneladas de rejeitos que são dispostos no meio ambiente. No caso dos resíduos de decantadores, os lodos são enquadrados como resíduos sólidos pela NBR 10004 (2004) e, portanto, devem ser tratados e dispostos dentro dos critérios estabelecidos por essa norma. Tradicionalmente, no Brasil, a maior preocupação tem sido em relação aos resíduos gerados em estações de tratamento de esgotos (ETE), e pouco tem sido discutido em relação aos resíduos gerados em estações de tratamento de água de abastecimento.



Os resíduos gerados nas ETAs podem possuir características diferenciadas, relacionadas à matéria-prima, aos produtos químicos adicionados, ao layout da estação, às etapas definidas no projeto, às condições de operação, entre outros.

Por outro lado, a introdução de normas e legislações ambientais mais restritivas tem propiciado discussões que apresentam como enfoque não só a melhoria dos serviços prestados à população como também o gerenciamento adequado dos resíduos gerados. Para tal, se faz necessário que os responsáveis pela gestão das ETAs estejam devidamente preparados para equacionar e resolver os problemas com ampla visão do funcionamento dos sistemas operados.

## 2.2 Tratamento de Água por Coagulação/Floculação

A coagulação e/ou floculação são processos físico-químicos que fazem com que as partículas coloidais sejam agregadas, provocando a aglomeração das impurezas suspensas, facilitando a sua remoção. Esses fenômenos podem ser definidos como (Bratby, 2006):

- Coagulação: corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, devido à compressão ou redução da dupla camada elétrica. Aplica-se também este termo à desestabilização pela adição de eletrólitos hidrolisáveis, tais como  $\text{Fe}^{+3}$  ou  $\text{Al}^{+3}$ .
- Floculação: agregação das partículas coloidais através do uso de polímeros orgânicos de alto peso molecular; em muitos casos esta etapa é realizada após a coagulação para proporcionar agregados ainda maiores aos obtidos na coagulação.
- Agregação: termo geral empregado para desestabilização de sistemas coloidais.

Os principais mecanismos que atuam na agregação das partículas, segundo Bratby (2006) são:

- Compressão da dupla camada elétrica: esse mecanismo ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de grande quantidade de íons de carga contrária (que não se adsorvem na superfície do coloide). Este processo apenas comprime/diminui a área de influência ao redor do coloide sem necessariamente reduzir a carga do mesmo.
- Neutralização de cargas: a neutralização de cargas envolve a adsorção de um eletrólito carregado sobre a superfície do coloide resultando em uma carga líquida próxima a zero. A

neutralização é uma maneira prática de se diminuir a barreira de energia repulsiva e formar flocos estáveis.

- Varredura ou aprisionamento: neste mecanismo são adicionadas quantidades relativamente grandes de coagulante (normalmente sais de ferro ou alumínio) que precipitam na forma de hidróxido. Alguma neutralização de cargas ocorre, mas como a quantidade de coagulante é adicionada em excesso ao necessário para a neutralização, os colóides são aprisionados no floculo do precipitado metálico sendo literalmente "varridos" do meio.

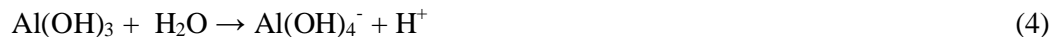
- Mecanismo de pontes: a formação de pontes ocorre quando um floculante se adsorve primeiramente a um colóide capturando-o e depois se liga a diversos outros formando um entrelaçamento que mantém todos unidos. Esse mecanismo é predominante no uso de polímeros orgânicos, tais como poliamidas, poliacrilamidas e polióxido de etileno. Quanto maior o peso molecular do floculante, maior o seu comprimento de cadeia, e conseqüentemente melhor é a formação de pontes.

Os testes de coagulação/floculação são extensivamente usados para determinar as dosagens químicas ótimas no tratamento. A interpretação dos resultados envolve observações visuais e químicas da água tratada.

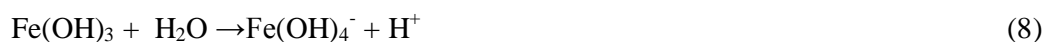
Em sistemas de tratamento de água predominam os processos de coagulação com íons trivalentes. A coagulação por sais de íons trivalentes, ou divalentes, além do efeito da compressão da dupla camada elétrica, formam complexos tridimensionais poliméricos ou oligoméricos com vários extremos ativos. Essas moléculas se adsorvem especificamente e podem modificar a carga dos colóides, além da elevada energia superficial das moléculas ou oligômeros formados favorecer a adsorção de íons na matriz do precipitado.

A regra empírica de Schulze-Hardy afirma serem os colóides coagulados com maior eficiência por íons de carga oposta e com carga elevada (Atkins, 1999). A regra de Schulze-Hardy é expressa por:  $(1/z)^6$ ; onde  $z$  é a carga do íon, esta expressão dá a relação entre a molaridade dos íons monovalentes, divalentes e trivalentes e determina a sua efetividade para uso na coagulação dos colóides.

O sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) é o reagente mais utilizado entre os coagulantes. Entretanto, os sais de ferro como cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) e o sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) também são bastante empregados. A hidrólise do íon de alumínio em solução é complexa. A coagulação com alumínio é, geralmente, efetiva na faixa de pH entre 5,5 a 8,0. As reações de hidrólise do alumínio (Stumm e Morgan, 1996) são:



No caso dos sais de ferro, tais como o sulfato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , a coagulação é, geralmente, efetiva na faixa de pH entre 7 a 9, com a mínima solubilidade do hidróxido formado em pH 8. As reações de hidrólise do ferro (Stumm e Morgan, 1996) são:



A adição de sais de alumínio e de ferro diminui significativamente o pH do meio, necessitando o posterior ajuste até se atingir o valor de pH desejado. Os agentes reguladores de pH mais empregados são o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Muitas vezes, os coágulos formados através da adição de sais hidrolisáveis de alumínio e ferro apresentam velocidades de sedimentação muito baixas, sendo necessária a aplicação de um agente auxiliar de agregação, geralmente os polímeros floculantes.

Os polímeros floculantes são macromoléculas orgânicas de cadeias longas que contém, ou não, grupos ionizados. São classificados de acordo com a natureza química em naturais ou sintéticos. Podem ser catiônicos (carga positiva), aniônicos (carga negativa), não iônicos (sem carga) ou anfotéricos (carga positiva e negativa).

Após a coagulação/floculação é necessária a separação das partículas agregadas do meio líquido, onde geralmente é aplicado processo de sedimentação (alternativamente flotação ou filtração), para que os flocos gerados sejam removidos (Bratby, 2006; Metcalf & Eddy, 2003).

### 2.3 Lodo de Estações de Tratamento de Água

Os principais resíduos gerados nas ETAs são: lodo dos decantadores, águas de lavagem dos filtros e rejeito de limpeza dos tanques de produtos químicos (Cordeiro, 1999).

A água de lavagem dos filtros, em boa parte das ETAs, vem sendo retornada ao próprio tratamento de água, sendo uma solução amplamente difundida (Cornwell e Lee, 1994). Contudo, o lodo dos decantadores, composto por hidróxidos de ferro e alumínio e impurezas suspensas removidas da água, não apresenta condição de reciclo (Petruzelli et al, 2000).

Tipicamente, o lodo dos decantadores caracteriza-se por possuir grande quantidade de água, geralmente maior que 95%, estando, de maneira geral, sob a forma fluida. Uma das necessidades de se trabalhar com esse resíduo é a redução de seu volume, para que o mesmo possa ser disposto de forma adequada, diminuindo custos de transporte, disposição final e, obviamente, os riscos de poluição do meio ambiente (Cordeiro,1999).

O lodo gerado nos decantadores das ETAs também pode ter suas características bastante variadas, dependendo fundamentalmente das condições apresentadas pela água bruta, dosagens e produtos químicos utilizados, forma de limpeza dos decantadores, entre outros fatores (Cordeiro,1999). Dessa forma, torna-se difícil ter uma correta avaliação dos impactos desses resíduos nos cursos de água quando lançados sem nenhum tratamento.

Richter (2001) afirma que o volume de lodo gerado varia entre 0,2 e 5% do volume total de água tratada pela ETA e que, em geral, o conteúdo dos sólidos totais no lodo dos decantadores varia entre 1.000 a 40.000 mg/L e entre 40 a 1.000 mg/L na água de lavagem dos filtros e que, normalmente, 75 a 90% destes valores representam sólidos suspensos com 20 a 35% de sólidos voláteis.

De acordo com a NBR 10.004:2004 o lodo é definido como resíduo sólido e, portanto, deve ser tratado e disposto conforme regulamentação específica para esse tipo de resíduo. Sendo assim, os resíduos gerados nas ETAs representam um sério problema para as instituições que gerenciam tais sistemas e torna-se necessária e urgente a busca de novas formas de tratamento e disposição para esses resíduos.

## 2.4 Recuperação de Coagulante a partir do Lodo de Estações de Tratamento de Água (ETA)

Dentre as práticas consideradas adequadas para descarte de lodo de ETAs está a recuperação de coagulantes a partir dos lodos produzidos, seguida do retorno do coagulante regenerado na estação de tratamento e a disposição do lodo remanescente em aterros. A solubilização dos coagulantes e sua reciclagem permitem minimizar os custos e os problemas associados à disposição final dos lodos gerados em ETAs. Uma vez que cerca de 35% a 50% dos sólidos presentes no lodo são hidróxidos, a recuperação dos coagulantes, além de diminuir o volume de lodo a ser descartado, promove a reciclagem dos produtos químicos dosados no tratamento. Estudos feitos na Finlândia mostraram uma redução de 40% nos custos de disposição dos lodos previamente submetidos à recuperação de coagulantes pela via ácida (AWWA,1978). O volume de lodo excedente após a recuperação pela via ácida pode ser reduzido em cerca de 45% (Bishop,1987). As principais vantagens da recuperação são: diminuição do volume de lodo, recuperação de coagulantes, diminuição da concentração de metais pesados no lodo e maior facilidade de desidratação dos lodos; e as principais desvantagens da recuperação são: consumo de produtos químicos, necessidade de unidades extras na ETA, aumento dos serviços de operação (Gonçalves, 1999).

Qualquer que seja o tipo de regeneração, a etapa inicial será a solubilização dos hidróxidos precipitados. Os processos se diferenciam na forma pela qual os compostos solúveis serão separados dos materiais inertes. A solubilização envolve as equações de equilíbrio entre o precipitado e as espécies solúveis. Através delas são construídos os diagramas de equilíbrio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ /espécies solúveis, quando os coagulantes forem à base de alumínio, e o diagrama de equilíbrio  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /espécies solúveis, quando os coagulantes forem à base de ferro. Deste modo pode-se prever o comportamento dos precipitados para diferentes condições de pH.

Quatro opções tecnológicas encontram-se disponíveis para que se realize a recuperação de coagulante de lodos de ETAs: recuperação pela via ácida, recuperação pela via alcalina, extração com solventes orgânicos e extração com quelantes. Dentre elas, a que alcançou o maior desenvolvimento industrial foi a recuperação pela via ácida, contando com várias realizações em grande escala em países do hemisfério norte (Piotto,1999).

### 2.4.1 Recuperação de Coagulantes por Via Ácida

A recuperação de coagulantes pela via ácida começou a ser estudada no final do século passado e desde então diferentes configurações foram testadas (Bishop,1978). Em 1974 surgiu o processo Fulton de recuperação de coagulantes de lodos contendo alumínio. Este processo consiste basicamente na adição de ácido sulfúrico ao lodo previamente desidratado, de maneira a transformar os hidróxidos de alumínio presentes em espécies químicas solúveis de alumínio (AWWA, 1987). O pH final é baixo (em torno de 2), com uma recuperação de coagulantes entre 50% e 75% (Westerhoff, 1974). A solubilização pode ser representada pela reação:



Utilizando-se este processo, em 1975 foram instalados no Japão estações de tratamento de água com sistemas de recuperação e reciclo de coagulantes. Aparentemente, devido às impurezas metálicas contidas no ácido e ao baixo pH, o reciclo de coagulantes aumentou a concentração de metais pesados na água tratada, particularmente estanho, zinco e manganês (AWWA, 1987).

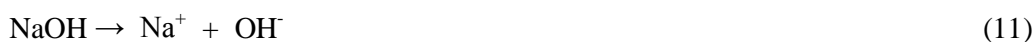
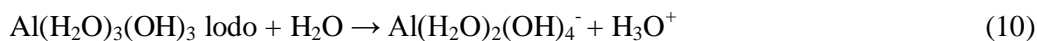
A recuperação de coagulantes de lodos contendo hidróxido de ferro  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  via ácida parece ser mais complexa. Exige pH mais baixo, apresentando eficiências máximas de recuperação em torno de 50%. A redução do íon férrico (III) para íon ferroso (II) eleva o pH de solubilização, mas torna o processo bem mais oneroso devido ao consumo de produtos químicos redutores e oxidantes. O consumo de oxidantes é necessário, já que a forma final do ferro deve ser o Fe (III) (Pigeon,1978).

A separação dos compostos indesejáveis presentes no lodo, submetido ao tratamento de recuperação, tais como os sólidos inertes e os compostos orgânicos de cadeia molecular grande, responsáveis pela cor, pode ser realizada mediante filtração. Através da membrana só passam a água e as espécies inorgânicas solúveis. Apesar dos poucos dados obtidos, aparentemente os resultados obtidos através dessa técnica são favoráveis. Entretanto, a viabilidade econômica do processo ainda não foi comprovada, devido a alterações nas

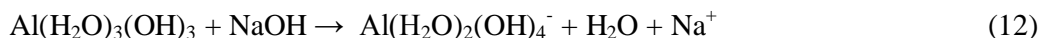
condições de fluxo através das membranas no tempo devido a sua colmatção (AWWA, 1987).

#### 2.4.2 Recuperação de Coagulantes pela Via Alcalina

Esse tipo de recuperação dos coagulantes presentes no lodo também já foi estudado em escala de laboratório (Masschelein et.al., 1985; Piotto, 1995). Neste processo também há a solubilização dos hidróxidos, e os compostos solúveis de alumínio são os aluminatos. A reação de solubilização do Al para este tipo de recuperação é a seguinte:



Somando-se as equações (10) e (11) se obtém:



Os estudos já foram conduzidos com dois tipos de álcalis (NaOH e Ca(OH)<sub>2</sub>) com pH final oscilando entre 11,4 e 11,8. Os resultados obtidos indicaram que o uso de Ca(OH)<sub>2</sub> reduz em 10% a 15% o teor de metais pesados na solução. No entanto, os teores recuperados dos coagulantes foram em média 25%, enquanto os valores solubilizados com NaOH ficaram em torno de 80% (Masschelein, et.al., 1985). Testes realizados nos EUA mostraram que a matéria orgânica presente no lodo é mais solúvel em pH alcalino e que o coagulante recuperado não apresentou poder de coagulação satisfatório (AWWA, 1987). Apesar de elevadas eficiências de solubilização de alumínio nos testes de recuperação (>70%), uma grande instabilidade dos aluminatos ao longo do tempo ficou evidenciada, através de sua precipitação na forma de sais insolúveis.

#### 2.4.3 Recuperação de Coagulantes via Extração com Solventes Orgânicos

Neste processo, a técnica utilizada consiste na extração seletiva do alumínio previamente solubilizado através de processo líquido-líquido, com extratores orgânicos

(ácidos alquil-fosfóricos) e solventes. Esses últimos são os diluentes que promovem as condições ideais para atuação e efetividade do extrator. Os solventes mais utilizados são a querosene, o tolueno e o hexano, entre outros. A retirada do alumínio solubilizado do meio é feita basicamente em duas etapas: extração e stripping.

Os estudos efetuados em laboratório para este tipo de recuperação mostraram que é possível obter produtos bem mais puros. Entretanto, as dificuldades operacionais encontradas para evitar o carreamento do solvente orgânico foram grandes. Como consequência, foi necessária a construção de unidades extras para evitar este arraste, o que dificulta, do ponto de vista econômico, sua utilização em grande escala (Sengupta, 1992).

#### **2.4.4 Recuperação por Complexação/Quelação**

A outra opção para a retirada seletiva de alumínio (já solubilizado) consiste na formação de quelatos. Neste processo, membranas orgânicas compostas de esferas de polímeros quelantes, tendo por matriz (10%) politetrafluoretileno para sua fixação, são imersas no lodo acidificado em pH em torno de 3,5. Devido à seletividade deste tipo de polímero, o Al é prioritariamente adsorvido, em detrimento de outros cátions metálicos. A dessorção do Al<sup>+++</sup> retido na membrana é feita mergulhando-a em uma solução contendo de 2% a 10% de ácido sulfúrico. Esse processo não foi testado em escala-piloto ou industrial e não se têm dados quanto aos custos envolvidos. Aparentemente, a contaminação com metais é eliminada (Sengupta, 1992).

Além das opções citadas, em virtude das crescentes demandas ambientais, estudos estão sendo realizados ao redor do mundo com o objetivo de propor formas de reciclagem, reuso e destinação adequados para os resíduos de ETAs. Porém, esses estudos ocorrem ainda de forma segmentada, e, em sua grande maioria, em escala de bancada, sem muitas vezes apresentarem viabilidades técnica e/ou econômica.



## 2.5 Estudos sobre tratamento e disposição adequada do lodo de ETAs

O tratamento e destinação adequados do lodo de ETA são desafios comuns a todos que utilizam o tratamento de água baseado na coagulação e floculação com sais de ferro ou alumínio. Existem diversos estudos com objetivo de encontrar possibilidades para o tratamento e disposição final de lodos de ETAs, conforme abaixo:

- a. Desidratação e destinação em aterro (Guerra, 2005);
- b. Disposição no solo (AWWARF, 1999);
- c. Incorporação em materiais cerâmicos e tijolos (Monteiro et al, 2008; Chiang et al, 2009; Teixeira et al, 2011; Kizinievic et al, 2013; Wolff et al, 2014);
- d. Remoção de corantes (Chu, 2001);
- e. Adsorvente para metais (Cd) (Siswoyo et al, 2014);
- f. Incorporação em cimento e argamassas (Raupp-Pereira et al, 2007; Sales et al, 2009,2010 e 2011; Rodríguez et al, 2010 e 2011; Yen et al, 2011; El-Didamony et al, 2014) e manufatura de agregados leves (Huang et al, 2013);
- g. Produção de hidróxido de alumínio (Wang et al, 2014);
- h. Aplicação na retirada de poluentes em ETEs (Guan et al, 2005; Chao et al, 2006; Razali et al, 2007; Qi et al, 2009; Zhao et al, 2011; Nair et al, 2013);
- i. Condicionamento por processo de oxidação avançada (Tony et al, 2009);
- j. Recuperação de coagulante por lixiviação ácida (Boaventura et al, 2000; Petruzelli et al, 2000; Demattos et al, 2001; Guimarães et al, 2003; Freitas et al, 2005; De Julio et al, 2009; Xu et al, 2009; Keeley et al, 2012 e 2014; Costa et al, 2012);

Resumos de alguns desses relatos científicos estão descritos a seguir:

O estudo realizado por Boaventura et al (2000) foi realizado através de ensaios para recuperação de Al a partir de lodo de uma ETA, em Portugal, por via ácida (com ácido sulfúrico) e alcalina (com hidróxido de sódio). Os autores analisaram o comportamento dos processos para as variáveis pH, tempos de agitação/contato e concentrações de lodo. Foi verificado que, para o processo alcalino, a recuperação de Al aumenta de forma direta com o aumento do pH (>10), aumento dos tempos de agitação (máx. 120 min) e contato (máx. 45 min) e, de forma inversa com o aumento da concentração do lodo. Já para o processo ácido

verificou que a recuperação de Al sofre maior influência do pH, onde tem seu crescimento acentuado com  $\text{pH} < 3$ , porém não sofre influência significativa com a alteração das demais variáveis analisadas.

Petruzelli et al (2000) realizaram estudo de recuperação de Al utilizando troca iônica em resina catiônica fraca, partindo de amostra de lodo após lixiviação ácida. A recuperação do Al se dá na etapa de regeneração da coluna de troca iônica.

Demattos et al (2001) e Costa et al (2012) realizaram pesquisas em conjunto na ETA Rio Manso, Belo Horizonte, porém a ETA em estudo utilizava cloreto férrico como coagulante. Num primeiro momento (2001) foram realizados testes de acidificação do lodo da ETA com ácidos sulfúrico e clorídrico, porém em virtude do uso de cloreto férrico, foi dado mais ênfase aos testes com ácido clorídrico. Foi produzido coagulante e realizado teste durante um período de 10 horas na ETA da cidade de Brumadinho. Durante o período do teste a qualidade da água tratada permaneceu inalterada, ocorrendo sensível melhora na turbidez da água decantada. Em um segundo momento (2010), realizaram estudos avaliando os 10 anos de operação da Unidade de Tratamento de Resíduos (UTR), porém não havia mais a recuperação do coagulante em virtude da troca do cloreto férrico por sulfato de alumínio, fato esse que trouxe inviabilidade econômica para o processo.

Guimarães et al (2003) realizaram investigações na ETA Rio Manso quando o coagulante utilizado era sulfato de alumínio e havia a previsão da UTR ser adaptada para recuperação de coagulante por via ácida no ano de 2005. O estudo foi realizado com objetivo de verificar a influência na recuperação do coagulante por parte das variáveis pH, agitação e tempos de mistura e decantação. Concluiu que, para o lodo em estudo, o pH mais adequado foi 2, rotação de agitação máxima de 250 rpm e tempos de mistura de 5 minutos, a fim de evitar formação de espuma, e tempos de decantação entre 30 e 50 min. Com isso obteve-se redução do volume de lodo em 40% e a concentração de Al recuperado em torno de 1%.

Freitas et al (2005) realizaram estudos para recuperação de coagulante pela via ácida para utilização em tratamento de esgoto. Realizaram ensaios utilizando ácido sulfúrico, variando os parâmetros tempo de mistura e pH, a fim de determinar as melhores condições de regeneração para o Fe presentes no lodo. O coagulante regenerado foi produzido utilizando pH 2 e tempo de mistura de 10 min., o qual foi utilizado nos testes de jarro simulando processo físico-químico para remoção de fósforo de efluentes de reatores UASB. O teste foi realizado em comparativo com sulfato férrico comercial. Para o lodo residual foi avaliada a

redução total de massa pela variação da concentração de sólidos em suspensão entre o lodo acidificado e o não acidificado, comparando com valores teóricos esperados. O coagulante regenerado apresentou desempenho similar ao comercial durante a execução dos testes de jarro em comparativo com o comercial. Na avaliação econômica considerou cenários distintos onde os custos do coagulante regenerado ficaram semelhantes aos do coagulante comercial.

Xu et al (2009) estudaram a recuperação de coagulantes a partir de lodo de tratamento de água para uso na ETE. Adicionou valores conhecidos de cromo e ácidos húmicos à água bruta a ser tratada a fim de verificar a influência dos mesmos na qualidade do coagulante obtido ao longo de ciclos de recuperação. A acidificação foi efetiva na recuperação de Al do lodo de água tratada, e durante a recuperação houve uma significativa redução do volume do lodo. A qualidade dos efluentes tratados pelo coagulante convencional e o recuperado é semelhante. Porém, o efeito de coagulante recuperado foi melhor do que a da coagulante convencional na remoção de turbidez. Os testes mostraram que a recuperação de Al do lodo de tratamento de água poderia ser uma boa maneira de recuperar recursos e reduzir o volume de lodo a ser tratado e tornar mais rentável o processo de tratamento químico na ETE.

De Julio et al (2009) estudaram a regeneração ácida em nível de bancada do lodo da ETA Pitangui, Ponta Grossa, PR, analisando a eficiência da regeneração por meio da análise de Al presente no coagulante regenerado e no lodo resultante do processo de regeneração. Comparou a concentração de alumínio obtida no coagulante regenerado com resultados obtidos nos estudos realizados por Weber e Torres (2007) da concentração de Al no lodo da mesma ETA.

Keeley et al (2012) realizaram estudos através de dados empíricos e testes de bancada buscando a recuperação do coagulante através do uso de diálise, eletrodiálise e ultrafiltração. As análises indicam que a viabilidade econômica de recuperação do coagulante é dependente dos preços externos, critérios de desempenho e práticas de processo.

Keeley et al (2014) utilizaram ultrafiltração para recuperação do coagulante, a partir do lodo da ETA, com o objetivo de reuso no próprio tratamento de água. Contudo o processo de ultrafiltração mostrou-se inviável economicamente para que o coagulante obtido atinja padrões aceitáveis para uso em água potável.

Assim, apesar dos estudos realizados até o momento, ainda não existe uma alternativa única que possa ser determinada como ideal. As principais variáveis envolvidas são a particularidade do lodo gerado na ETA, os padrões de qualidade exigidos para água potável

de consumo humano e todas as implicações técnicas, econômicas e ambientais que compõem esse cenário. Contudo, pode-se observar que os esforços passados e recentes voltam-se mais para a recuperação via ácida, mesmo foco do presente trabalho. Cabe observar que não se encontrou nenhum estudo conduzido no estado do Rio Grande do Sul, estado esse que importa bauxita de longa distância para a produção de seus coagulantes à base de alumínio, para aplicação nos processos de tratamento de água convencional ou completo. O principal foco de inovação volta-se para a caracterização e preparação do material para recuperação de coagulante à base de alumínio e ferro, pela via ácida, visando reuso na própria ETA.

### 3 EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos empregados nos ensaios para obtenção de coagulante misto de sulfato de alumínio e ferro, a partir da lixiviação com ácido sulfúrico em amostras de lodo de uma Estação de Tratamento de Água. A Figura 2 mostra um fluxograma ilustrativo do procedimento experimental.

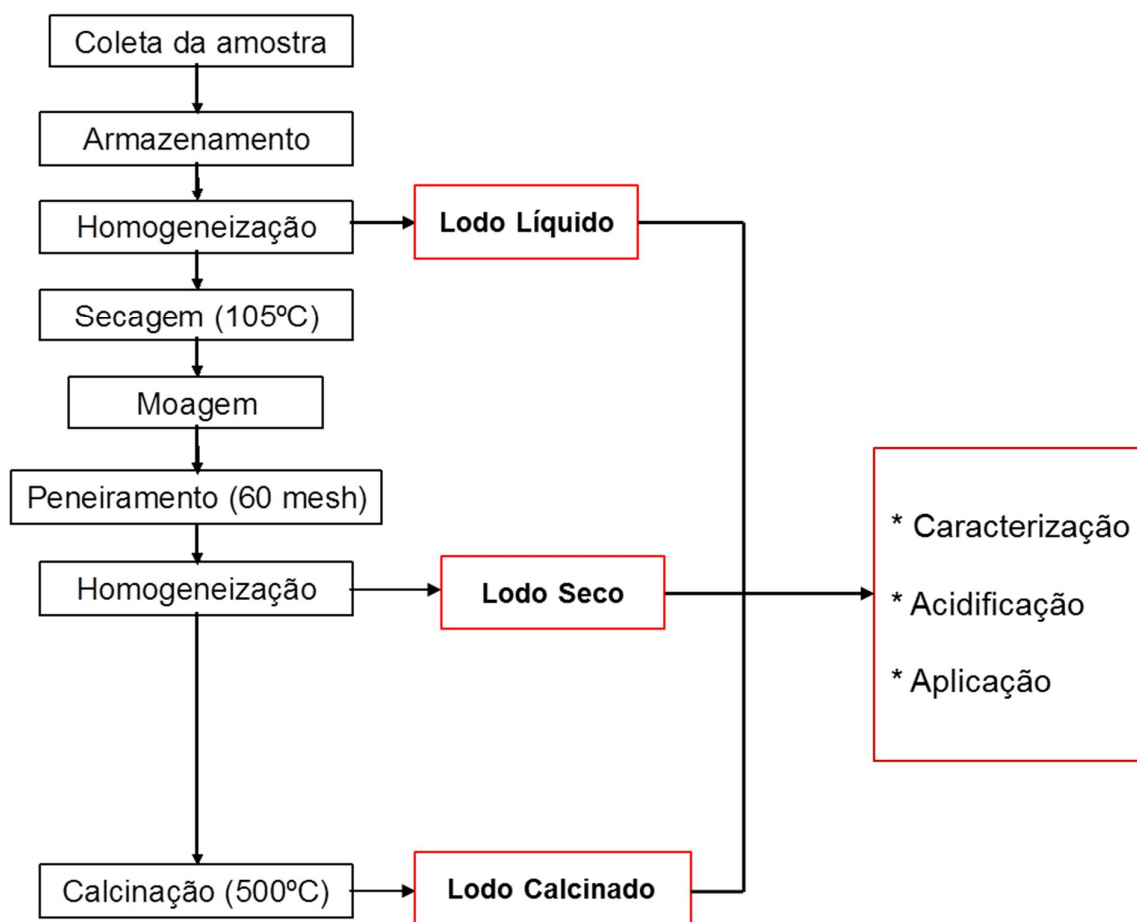


Figura 2. Fluxograma ilustrativo do procedimento experimental.

### **3.1 Materiais**

#### **3.1.1 Amostras de Lodo**

As amostras de lodo da ETA em estudo foram coletadas durante o descarte/limpeza dos decantadores, com frequência mensal ou bimensal, e correspondem aos seguintes períodos de tratamento:

Amostra 1 - Janeiro 2010

Amostra 2 - Fevereiro / Março 2010

Amostra 3 - Abril 2011

Amostra 4 - Maio 2011

Amostra 5 - Junho 2011

Amostra 6 - Julho 2011

Amostra 7 - Agosto 2011

Amostra 8 - Setembro / Outubro 2011

Amostra 9 - Novembro 2011

Amostra 10 - Dezembro 2011

A ETA está situada na cidade de Canoas e capta água do Rio Jacuí (cerca de 70% do volume tratado) e do Rio dos Sinos (cerca de 30% do volume tratado), sendo os rios classificados conforme a Resolução Conama 357/2005 como Classes 2 e 3, respectivamente.

A ETA em estudo utiliza tratamento completo (coagulação, floculação, decantação e filtração), com capacidade nominal de tratamento de 600 L/s. O volume médio de água tratada no período de 12 meses de 2011 foi de 1.681.776 m<sup>3</sup>/mês, gerando uma quantidade média de lodo de 3.388 m<sup>3</sup>/mês. A ETA possui Termo de Ajuste de Conduta junto ao Ministério Público para a correta destinação do lodo gerado.

### 3.1.2 Reagentes e Materiais de laboratório

Os reagentes e materiais empregados no presente trabalho foram:

Ácido Sulfúrico – Reagente Analítico – 95,0-98,0%  $H_2SO_4$

Cal Hidratada – Comercial –90%  $Ca(OH)_2$

Soda Cáustica – Solução 2 Molar – a partir de reagente analítico – 95,0-100,5% NaOH

Sulfato de Alumínio – Comercial - CIEL

Papel Filtro Qualitativo

Filtro de Buchner

Gral e pistilo de porcelana

### 3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos empregados no presente trabalho foram:

Balança Analítica – Marca Leco – Modelo 250

pHmetro de Bancada– Marca Digimed – Modelo DMPH-2

Moinho Planetário – Marca Fritsch – Pulverisette 5

Peneira 60 Mesh Tyler

Chapa de Aquecimento – Marca Jung – Modelo 400

Bomba de Vácuo – Marca Daa-Bumb – Modelo 914

Estufa de Secagem – Marca Fabbe-Primar – Modelo 219

Forno Mufla - Marca Quimis

Espectrofotômetro de Absorção Atômica - Marca Varian – Modelo FS 240

Difratômetro de Raios X - Marca Siemens - Modelo D5000

Espectrômetro de Fluorescência de Raios X – Marca Rigaku – Modelo Rix 2000

Aparelho Jar-Test – Marca Policontrol – Floc Control II

Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-OES – do Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Coleta das amostras de lodo**

As amostras de lodo da ETA Niterói foram coletadas nos períodos de execução das limpezas dos decantadores, com frequência mensal ou bimensal, correspondendo a um total de dez amostras. As amostras foram coletadas após a drenagem da água superficial dos decantadores, durante descarte do lodo de fundo. O lodo apresenta-se na forma pastosa-líquida.

As amostras foram armazenadas em bombonas de polietileno e transportadas para a UFRGS.

### **3.2.2 Caracterização Química das Amostras de Lodo**

As amostras de lodo foram caracterizadas em relação aos seguintes aspectos:

- teor de sólidos e umidade – através de análise gravimétrica;
- análise das estruturas cristalinas – por difração de raios X (DRX);
- análise elementar - conforme procedimentos analíticos listados na Tabela 1.



Tabela 1. Procedimentos empregados na análise elementar do lodo.

Parâmetro	Metodologia de análise
Carbono orgânico	Combustão úmida / Walkey Black / 0,01%
N	Kjeldahl / 0,01%
P	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
K	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
Ca	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
Mg	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
S	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
Cu	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,6 mg/kg
Zn	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 2 mg/kg
Fe	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 4 mg/kg
Mn	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 4 mg/kg
Na	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 10 mg/kg
Cd	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,2 mg/kg
Cr	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,4 mg/kg
Ni	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,4 mg/kg
Pb	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 2 mg/kg
Al	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 20 mg/kg
Ar	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 2 mg/kg
Se	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 4 mg/kg
Bo	Digestão seca / ICP-OES / 1 mg/kg

- classificação de periculosidade, conforme NBRs 10.004, 10.005 e 10.006 (ABNT, 2004a, 2004b e 2004c). As análises foram realizadas por laboratório especializado seguindo as metodologias descritas no “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005).

- análises de Al realizadas em amostras de lodo de diferentes ETAS da CORSAN (Canal de São Gonçalo, Torres, Gravataí, Rio Grande, Parobé, Erechim e Farroupilha) comparativo com os dados obtidos nesse estudo.

### 3.2.3 Preparação das Amostras do Lodo da ETA Niterói

As amostras coletadas foram homogeneizadas, individualmente, e delas retiradas alíquotas para realização das análises de caracterização. As amostras foram secas em estufa a 105°C, destorroadas, moídas em moinho planetário e posteriormente peneiradas (60 mesh – 0,25 mm). O material não passante pela peneira foi moído manualmente com gral e pistilo de porcelana e novamente submetido a peneiramento até que todo o material fosse passante, assegurando que toda a alíquota do material fosse contemplada e estivesse com granulometria homogênea.

No desenvolvimento dos estudos, as amostras de lodo foram preparadas de três formas distintas antes de serem submetidas à lixiviação ácida (Figura 3): (a) a primeira foi denominada de lodo líquido, sendo o lodo conforme coletado no decantador da ETA; (b) a segunda, denominada de lodo seco, foi preparado a partir da secagem do lodo líquido em estufa a 105°C, sendo após destorroadado, moído e peneirado em peneira de 60mesh; e (c) a terceira, chamada de lodo calcinado, foi obtida a partir da calcinação à 500°C do lodo seco, com o objetivo de eliminar a matéria orgânica presente na amostra.

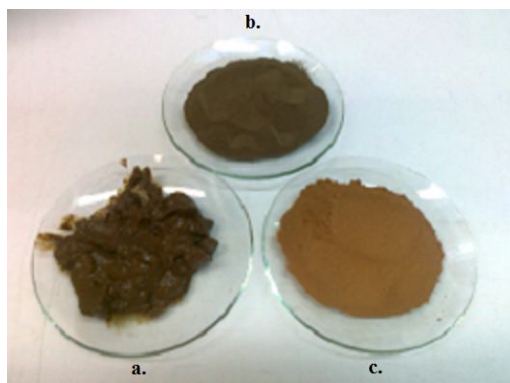
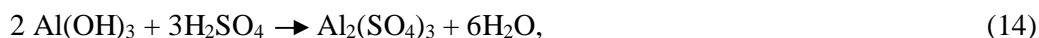
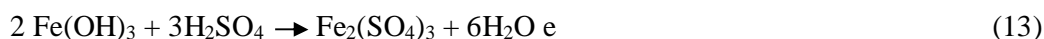


Figura 3. Imagens do lodo úmido (a) lodo seco (b) e lodo calcinado (c).

### 3.2.4 Acidificação/lixiviação do lodo

Os estudos de lixiviação de alumínio e ferro das amostras de lodo úmido, seco e calcinado foram realizados pela via ácida. O processo baseia-se na solubilização dos hidróxidos/óxidos metálicos com solução de ácido sulfúrico para a obtenção de um sulfato misto de alumínio e ferro, conforme reações a seguir:



Tomando por base os valores de Fe e Al obtidos na análise elementar e as reações acima descritas, pode-se calcular o volume estequiométrico de ácido para cada amostra pela equação abaixo:

$$V = \frac{\text{Massa de lodo} \times (\% \text{ Al} \times 288/54 + \% \text{ Fe} \times 288/112)}{\text{Densidade do ácido} \times \% \text{ do ácido}}$$

Densidade do ácido X % do ácido

onde:

V é o volume da solução de ácido sulfúrico em mililitros (mL)

Massa de lodo, em gramas (g)

% Al é a porcentagem de alumínio presente no lodo, base seca

% Fe é a porcentagem de ferro presente no lodo, base seca

Densidade do ácido (g/mL)

% do ácido é a concentração do ácido em porcentagem

Quando se empregou amostras de lodo calcinado, como a determinação dos valores de alumínio e ferro refere-se à base seca, fez-se necessário levar em consideração a perda de massa pela calcinação no cálculo de ácido necessário para a lixiviação dos metais de interesse. Dessa forma, calculou-se o volume de ácido a ser utilizado para cada amostra estudada de lodo calcinado, conforme abaixo:

$$V = \frac{\text{Massa de lodo equivalente} \times (\% \text{ Al} \times 288/54 + \% \text{ Fe} \times 288/112)}{\text{Densidade do ácido} \times \% \text{ do ácido}}$$

Densidade do ácido X % do ácido

Onde:

Massa de lodo equivalente = Massa de lodo calcinado / (1 - % redução de massa / 100) (g)

V é o volume da solução de ácido sulfúrico em mililitros (mL)

% Al é a porcentagem de alumínio presente no lodo, base seca

% Fe é a porcentagem de ferro presente no lodo, base seca

Densidade do ácido (g/mL)

% do ácido é a concentração do ácido em porcentagem

Partindo-se da massa de lodo e das concentrações encontradas dos metais de interesse nas amostras, através das análises elementares, calculou-se o volume de solução de ácido sulfúrico necessária para os ensaios de lixiviação em cada amostra, conforme segue:

(a) Para as amostras na forma líquida (lodo líquido) considerou-se o volume de ácido a ser utilizado, em relação à massa seca presente, levando-se em consideração os resultados das análises dos teores de sólidos para cada amostra e os valores obtidos para os elementos de interesse nas análises elementares (base seca).

(b) Para as amostras secas (lodo seco) considerou-se o volume de ácido a ser utilizado diretamente através dos valores obtidos para os metais de interesse nas análises elementares realizadas em cada amostra (base seca).

(c) Para as amostras calcinadas (lodo calcinado) considerou-se o volume de ácido a ser utilizado supondo-se não haver perda dos metais de interesse (Fe e Al) durante a calcinação, mas levando em consideração a redução de massa sofrida no processo de calcinação. Dessa forma, de posse da massa de lodo calcinado e seu percentual de redução de massa pela calcinação calculou-se a massa equivalente a ser considerada para o cálculo do volume de ácido a ser utilizado na lixiviação.

Após pesagem da massa de lodo foi adicionado o volume de ácido calculado para a lixiviação, sendo o tempo de contato de 24 horas, com agitação constante.

Inicialmente, quando se acidificou o lodo na forma seca e calcinada utilizando ácido sulfúrico concentrado, percebeu-se que o volume estequiométrico calculado não foi suficiente para promover contato com toda a massa da amostra de lodo em análise. Dessa forma, optou-se por utilizar uma solução de ácido sulfúrico com concentração de 20% (v/v), em todos os ensaios, garantindo assim contato com toda a amostra e mantendo a relação estequiométrica.

Após o tempo de contato, realizou-se a separação por filtração do lixiviado ácido (coagulante recuperado) e da massa residual (lodo residual ácido), utilizando-se filtro de Buchner, papel filtro qualitativo e bomba de vácuo.

### **3.2.5 Análise da redução de massa do lodo pela lixiviação**

Com o objetivo de verificar o comportamento da perda de massa na lixiviação ácida mediu-se a diferença entre a massa de sólidos inicial das amostras e a massa de sólidos final, após filtração, com separação do lixiviado ácido e a secagem da massa sólida em estufa a 105°C, até peso constante.

A massa de lodo inicial para cada amostra foi determinada da seguinte forma:

- (a) para o lodo líquido, calculou-se a massa sólida inicial a partir dos resultados das análises de teor de sólidos obtidos em cada amostra;
- (b) para o lodo seco considerou-se a massa inicial utilizada para cada amostra;
- (c) para o lodo calcinado, considerou-se a redução de massa em relação apenas à calcinação e a redução de massa obtida pela calcinação mais a lixiviação.

### **3.2.6 Análise de recuperação dos elementos de interesse no lixiviado**

Para os lixiviados resultantes analisou-se, por absorção atômica, a concentração de alumínio e ferro presentes, partindo da massa inicial desses elementos nas amostras de lodo em estudo pode-se calcular o percentual de recuperação de massa de alumínio e ferro pela lixiviação para cada amostra.

Como forma de avaliar a relação de recuperação de alumínio e ferro em função da quantidade de ácido utilizado na lixiviação das amostras de lodo, foram realizados testes em algumas amostras utilizando volumes maiores de solução de ácido sulfúrico a 20%: 2, 4 e 8 vezes o volume estequiométrico calculado.

### **3.2.7 Análise de reações secundárias – geração gás sulfídrico**

Durante a execução dos ensaios de lixiviação nas amostras de lodo líquido e seco houve a geração de odores de “ovo podre”, característico da geração de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), provavelmente gerado pela reação de oxidação da matéria orgânica presente nas amostras. A fim de confirmar a presença de gás sulfídrico foi realizado teste prático utilizando papel filtro embebido com acetato de chumbo imediatamente colocado sobre os gases emitidos durante a lixiviação. O acetato de chumbo em contato com gás sulfídrico passa a sulfeto de chumbo assumindo coloração escura (escurecendo o papel) (Vogel, 1981).

No intuito de eliminar a matéria orgânica presente no lodo optou-se por calcinar as amostras a 500°C em mufla e, somente após, realizar a lixiviação. Verificou-se que dessa forma não houve geração de odores e que, ao contrário dos lixiviados obtidos dos lodos líquido e seco que apresentaram coloração mais escura, o lixiviado do lodo calcinado apresentou coloração e limpidez mais próximas do coagulante comercial. A partir desse momento, o andamento dado ao estudo foi realizado somente com as amostras calcinadas.

### **3.2.8 Caracterização do Coagulante**

Os lixiviados/coagulantes obtido da amostra 2 de lodo líquido e lodo calcinado foram analisados em relação aos componentes listados na Tabela 2. As análises foram realizadas seguindo os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005).

Tabela 2. Procedimentos empregados na análise dos coagulantes obtidos a partir da amostra 2 para lodo líquido e lodo calcinado.

Parâmetro	Metodologia de Análise
SO <sub>4</sub>	SM. Método 4500 SO4-E
Al	SM. Método 3111 - D
Ca	SM. Método 3111 - D
Pb	SM. Método 3111 - B
Cu	SM. Método 3111 - B
Cr	SM. Método 3111 - D
Fe	SM. Método 3111 - B
Mg	SM. Método 3111 - B
Mn	SM. Método 3111 - B
Ni	SM. Método 3111 - B
Zn	SM. Método 3111 - B
Carbono orgânico	Combustão Úmida - Titulometria
Si	SM. Método 3111 - D

Em razão de que o coagulante obtido apresentou concentrações abaixo dos coagulantes comerciais, realizou-se sua concentração, por evaporação, através de aquecimento em chapa, com baixa temperatura (60°C), até obter volume que resultaria em concentração semelhante a dos coagulantes comerciais (cerca de 10 a 12% em massa). Porém, houve a solidificação das amostras após o resfriamento. Essas amostras que solidificaram foram analisadas por difração de raios X a fim de determinar sua composição.

A partir desse momento optou-se por utilizar os lixiviados na concentração em que se apresentavam. Realizou-se análise do lixiviado obtido a partir do lodo líquido e do lodo calcinado. Como se verificou que a maior concentração dos metais de interesse (Fe e Al) no lixiviado foi obtido a partir do lodo calcinado, optou-se por prosseguir o estudo nesta situação. O foco das análises passou às massas de ferro e alumínio presentes nos mesmos, metais de interesse para o coagulante.

### 3.2.9 Aplicação do Coagulante

Para o estudo de aplicação do coagulante e análises preparou-se cerca de 3000 g de lodo calcinado a partir da amostra 4, para posterior produção do coagulante e já antevendo a necessidade de maiores volumes de amostras de lodo residual para as análises de caracterização segundo a NBR 10004 (2004) (cerca de 1000 g).

Foram realizados testes de jarro, em bancada, utilizando-se amostra de água bruta da ETA, a fim de se verificar a melhor dosagem de coagulante a ser utilizada. Adicionou-se à água bruta o coagulante em uso na ETA (sulfato de alumínio produzido no DEPC – Departamento de Produção Química e Coagulantes - CORSAN) e ajustou-se o pH para 7,0, com solução de hidróxido de sódio 2 molar, sob agitação rápida por cerca de 30 segundos e agitação lenta por cerca de 2 minutos para completa formação dos flocos. Cessada a agitação, aguardou-se cerca de 10 minutos para a precipitação dos hidróxidos de ferro e alumínio para, então, observar visualmente o efeito de coagulação. Para a tomada de decisão sobre a dosagem ideal do coagulante foram realizadas análises de turbidez e alumínio residual nos clarificados obtidos com o uso de 25, 30, 35 e 40 mg/L de coagulante. O melhor resultado de turbidez foi utilizado para padronizar as dosagens a serem realizadas com os coagulantes obtidos dos lodos, levando-se em consideração a quantidade de alumínio presente no coagulante em uso na ETA.

Com base nesses resultados, foram realizados novos testes de jarro, utilizando-se amostra de água bruta da ETA em estudo e, como coagulante, utilizou-se os lixiviados obtidos a partir das amostras de lodo líquido e lodo calcinado e, em paralelo, o coagulante em uso na ETA. Observou-se ao final do ensaio o aspecto visual da água tratada.

Como no ensaio de tratamento da água realizado utilizando-se o lixiviado da amostra de lodo líquido a água tratada apresentou leve coloração amarelada, optou-se por realizar com 3 litros de água da captação da ETA com o coagulante produzido a partir do lodo calcinado da amostra 4 e o coagulante tradicionalmente empregado na ETA. A água bruta e a água tratada foram enviadas, em frascos, com as amostras preservadas, para análise da qualidade dos parâmetros inorgânicos de acordo com a Portaria 2914/2011. Os parâmetros analisados e a metodologia de análise estão apresentados na Tabela 3.



Tabela 3. Parâmetros inorgânicos e metodologias de análise de água, previstas na Portaria 2914/2011, empregados na análise da água tratada com o coagulante produzido a partir do lodo calcinado e do coagulante tradicionalmente empregado na ETA.

Parâmetros	Metodologia de Análise
Al	SMWW 3125 B, USEPA 6020
NH <sub>3</sub>	SMWW 4500 NH <sub>3</sub> E
Cloreto	SMEWW 4500-Cl B - Argentometric Method
Cor Aparente	SMEWW 2120 C - Spectrophotometric Method
1,2-Diclorobenzeno	USEPA - SW 846 8260C, 5021A
1,4-Diclorobenzeno	USEPA - SW 846 8260C, 5021A
Dureza	SMWW 2340 A, B, C
Etilbenzeno	USEPA - SW 846 8260C, 5021A
Fe	SMWW 3125 B, USEPA 6020
Gosto	SMEWW 2160 B
Odor	SMEWW 2150 B - Threshold Test (FTT)
Mn	SMWW 3125 B, USEPA 6020
Monoclorobenzeno	USEPA - SW 846 8260C, 5021A
Na	SMWW 3125 B, USEPA 6020
SDT	SMWW 2540C
SO <sub>4</sub>	SMEWW 4500 SO <sub>4</sub> -2 E Turbidimetric Method
H <sub>2</sub> S	SMWW 4500S-2 /D
Surfactantes (como LAS)	SMWW 5540 C
Tolueno	USEPA - SW 846 8260C, 5021A
Turbidez	SMWW 2130 B
Zn	SMWW 3125 B, USEPA 6020
Xilenos	USEPA - SW 846 8260C, 5021A

### 3.2.10 Análise do Lodo Residual após Lixiviação

O sólido residual após a lixiviação ácida de uma amostra de lodo seco e calcinado foi secado a 105°C, destorroado e encaminhado para análise elementar. Os parâmetros analisados estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Procedimentos empregados na análise elementar do lodo calcinado.

Parâmetro	Metodologia de análise
Carbono orgânico	Combustão úmida / Walkey Black / 0,01%
N	Kjeldahl / 0,01%
P	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
K	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
Ca	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
Mg	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
S	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,01%
Cu	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,6 mg/kg
Zn	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 2 mg/kg
Fe	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 4 mg/kg
Mn	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 4 mg/kg
Na	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 10 mg/kg
Cd	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,2 mg/kg
Cr	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,4 mg/kg
Ni	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 0,4 mg/kg
Pb	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 2 mg/kg
Al	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 20 mg/kg
Ar	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 2 mg/kg
Se	Digestão úmida nítrico-perclórica / ICP-OES/ 4 mg/kg
Bo	Digestão seca / ICP-OES / 1 mg/kg

Parte do sólido residual, cerca de 1000 g, obtido a partir da lixiviação do lodo calcinado da amostra 4 foi neutralizado, com solução de cal hidratada até pH 7, para posterior análise de periculosidade, conforme NBR 10.004 (ABNT, 2004a). A metodologia empregada foi a mesma descrita no item 3.2.2.

### **3.2.11 Tratamento Estatístico dos Dados**

Nas situações em que envolveram repetições de ensaios foram calculados a média e desvio padrão. O cálculo foi realizado com o software Microsoft Excel®.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do Lodo da ETA Canoas Niterói

A caracterização do lodo da ETA Canoas – Niterói foi realizada em termos do teor de sólidos e umidade, análise elementar semi-quantitativa por FRX, análise elementar quantitativa e análise dos compostos cristalinos por DRX.

A Tabela 5 resume os resultados de umidade e teor de sólidos nas amostras de lodo da ETA Canoas-Niterói. Pode-se observar que o teor de sólidos nas amostras analisadas variou de 6,1 a 17,6%. Acredita-se que essa variação possa ter ocorrido em função das condições de coleta das amostras, que por serem realizadas no fundo dos decantadores, podem sofrer influência do tempo entre cada limpeza, do volume de lodo durante o período e seu consequente adensamento ou não.

Tabela 5. Umidade e teor de sólidos nas amostras de lodo da ETA.

Parâmetro/ Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Umidade (%)	89,4	89,8	90,2	82,4	93,9	90,2	89,6	88,9	88,7	88,0
Sólidos (%)	10,6	10,2	9,8	17,6	6,1	9,8	10,4	11,1	11,3	12,0

A Tabela 6 mostra os resultados das análises de FRX nas amostras 6 e 7 de lodo seco, considerando a correção dos valores com o percentual de perda ao fogo. Verifica-se que os elementos majoritários são o Fe, o Si e Al. Também foi observada a presença de P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn e Cu.

Tabela 6. Fluorescência de Raios X – amostras 6 e 7 de lodo seco.

Parâmetro	Amostra	
	6	7
Al (%)	18,20	17,97
Si (%)	26,92	27,17
P (%)	0,43	0,34
S (%)	0,59	0,48
Cl (%)	0,02	0,03
K (%)	0,98	1,03
Ca (%)	0,92	1,17
Ti (%)	1,47	1,56
Mn (%)	0,30	0,35
Fe (%)	26,32	27,53
Cu (%)	0,08	0,05
Perda ao fogo (%)	23,63	22,33

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos na análise elementar das amostras de lodo da ETA Canoas - Niterói durante o período do estudo. Pode-se observar que as amostras são bastante semelhantes, apresentando, na média das amostras, 11,2% de Al e 3,6% de Fe (m/m), que são os elementos de interesse. Também ocorre a presença de vários outros metais, mesmo que em menores concentrações, como cálcio, magnésio, manganês, cobre, zinco, cromo, níquel e chumbo. O teor médio de carbono orgânico foi de 6,2 %.

Tabela 7. Análise elementar do lodo da ETA Canoas-Niterói (base seca m/m).

Parâmetro	Amostras											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio Padrão
Carbono orgânico (%)	6	6	10	4,7	6,1	4	3,5	6	7,6	8	6,2	1,85
N - TKN (%)	0,45	0,52	0,7	0,38	0,49	0,55	0,49	0,52	0,48	0,44	0,5	0,08
P (%)	0,24	0,27	0,48	0,17	0,31	0,23	0,19	0,32	0,25	0,22	0,27	0,08
K (%)	0,23	0,21	0,26	0,36	0,36	0,27	0,17	0,2	0,36	0,35	0,28	0,07
Ca (%)	0,37	0,15	0,33	0,17	0,24	0,28	0,29	0,16	0,37	0,11	0,22	0,09
Mg (%)	0,34	0,29	0,27	0,39	0,3	0,32	0,29	0,31	0,34	0,37	0,32	0,04
S (%)	0,17	0,25	0,26	0,12	0,24	0,14	0,11	0,19	0,17	0,17	0,18	0,05
Cu (mg/kg)	68	80	147	67	120	124	68	127	68	86	96,8	29,10
Zn (mg/kg)	143	144	264	158	206	191	142	184	143	156	174,3	37,32
Fe (%)	<b>4,2</b>	<b>4,1</b>	<b>4,4</b>	<b>4,4</b>	<b>3,5</b>	<b>2,9</b>	<b>2,9</b>	<b>3,7</b>	<b>4,2</b>	<b>3,1</b>	<b>3,6</b>	<b>0,57</b>
Mn (%)	0,19	0,13	0,13	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,19	0,08	0,1	0,05
Na (mg/kg)	271	824	351	475	398	302	204	265	271	198	353,4	175,70
Cd (mg/kg)	< 0,2	< 0,2	0,3	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2	0,2	0,10
Cr (mg/kg)	34	38	138	50	41	49	59	78	34	53	58,8	29,68
Ni (mg/kg)	34	43	33	44	29	35	38	38	34	34	35,9	4,38
Pb (mg/kg)	67	65	18	23	11	15	15	20	67	17	26,8	22,81
As (mg/kg)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	0,00
Se (mg/kg)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	0,00
Al (%)	<b>9,7</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>9,4</b>	<b>12</b>	<b>9,7</b>	<b>12</b>	<b>11,2</b>	<b>1,18</b>
B total (mg/kg)	4	2	10	14	11	9	6	2	4	3	6,5	4,01



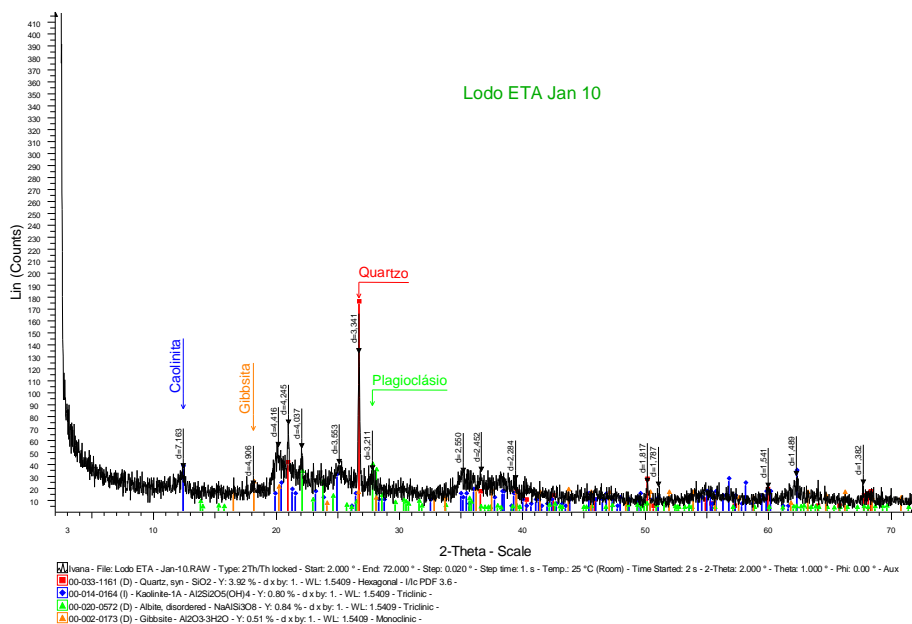


Figura 5. Difração de raios X do lodo da ETA Canoas-Niterói - Amostra 1.

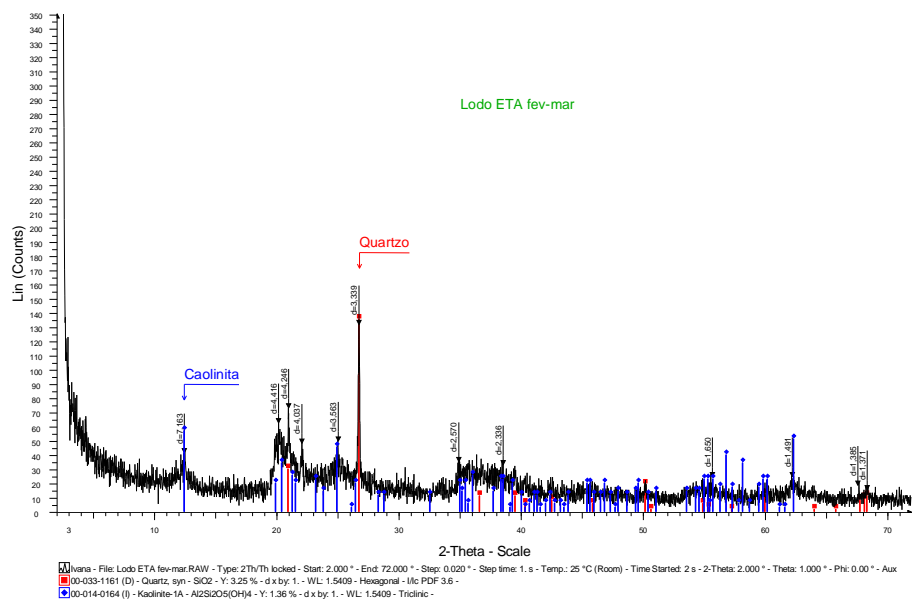


Figura 6. Difração de raios X do lodo da ETA Canoas-Niterói - Amostra 2.

A Tabela 9 demonstra os resultados de análises de Al, fornecidos pela CORSAN, referentes a amostras de lodo de outras ETAs e tabelados em comparativo com a média das



amostras analisadas nesse estudo, onde se pode perceber uma concentração mais elevada no lodo da ETA Canoas, o qual foi objeto desse estudo.

Tabela 9. Análise de Al do lodo em diferentes ETAs da CORSAN (Fonte CORSAN; ETA Canoas: Fonte autor).

Parâmetro /Unidade	ETA – Cidade							
	Canal S. Gonçalo	Torres	Gravataí	Rio Grande	Parobé	Erechim	Farroupilha	Canoas
Al (mg/kg)	8.359	15.984	<b>50.131</b>	<b>54.972</b>	16.801	626	17.262	<b>112.000</b>

#### 4.2 Estudos de Lixiviação Ácida do Lodo da ETA Canoas Niterói

A Tabela 10 apresenta os resultados médios da redução em massa no lodo úmido e no lodo seco após a lixiviação ácida. Pode-se observar que os valores de redução foram de 16% para o lodo úmido e de 25% para o lodo seco. Esses valores ficaram abaixo do esperado, pois dados da literatura indicam que a redução pela lixiviação ácida pode atingir valores de até 45% de redução em massa (Richter, 2001).

Tabela 10. Redução % em massa na lixiviação ácida realizada nos lodos úmido e seco da amostra 1 da ETA em estudo.

Forma de preparação do lodo	Redução em massa (%)
Lodo úmido	16
Lodo seco	25

Observou-se que na lixiviação ácida das amostras de lodo líquido e seco ocorreu oxidação da matéria orgânica, presente em média 6% m/m no lodo, onde se verificou a presença de um forte odor de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S). A geração desse gás pode ser confirmada pelo experimento com o uso de papel filtro embebido em acetato de chumbo, o qual em contato com gás sulfídrico passa a sulfeto de chumbo, escurecendo o papel, conforme demonstrado na Figura 7. Pela condição observada em laboratório, verifica-se a inviabilidade

da dissolução ácida do lodo, na forma úmida ou na forma seca, sem que haja um tratamento adequado dos gases gerados.



Figura 7 – Teste para evidenciar a presença de gás sulfídrico – (esquerda) papel filtro exposto aos gases produzidos durante a acidificação e (direita) papel filtro em contato com atmosfera apenas embebido em acetato de chumbo, como branco.

Assim sendo, optou-se pela calcinação a 500°C do lodo seco, como forma de remoção da matéria orgânica presente, provável causadora da formação do gás sulfídrico. A Tabela 11 apresenta os resultados de redução em massa do lodo após as etapas de calcinação e de lixiviação ácida da amostra 1. Pode-se observar que houve uma redução em massa de 19% já na etapa de calcinação e uma redução de 42% após as etapas de calcinação e lixiviação ácida. Neste caso, não houve a liberação de odor de gás sulfídrico durante a lixiviação.

Tabela 11. Redução em massa da amostra 1 na etapa de calcinação seguida da etapa de lixiviação ácida do lodo.

Processos aplicados	Redução em massa (%)
Calcinação	19
Calcinação mais Lixiviação Ácida	42

A Tabela 12 apresenta os resultados de recuperação de alumínio e ferro na etapa de lixiviação ácida nas amostras analisadas de lodo da ETA, considerando-se a estequiometria de ácido sulfúrico para a concentração de Fe + Al presentes nas amostras. Com a ocorrência de geração de gás sulfídrico durante a acidificação do lodo seco a sequência do estudo, a partir da amostra 5, foi realizada com base apenas no lodo calcinado.

Pode-se observar que a solubilização dos metais de interesse presentes no lodo não é completa. A recuperação de alumínio nas amostras analisadas do lodo seco variou de 11,2 a 24,3% e nas amostras do lodo calcinado de 24,0 a 57,5%. Já os valores de recuperação de ferro variaram de 5,5 a 40,9% no lodo seco e 13,6 a 76,8% no lodo calcinado.

Tabela 12. Valores de recuperação de alumínio e ferro para os lodos seco e calcinado das amostras analisadas da ETA em estudo.

Amostra	Lodo seco		Lodo Calcinado	
	Al (%)	Fe (%)	Al (%)	Fe (%)
1	12,3	5,5	34,1	13,6
2	11,9	28,3	33,1	69,7
3	24,3	40,9	30,1	39,1
4	11,2	32,9	40,7	71,9
5	-	-	57,5	76,8
6	-	-	34,9	66,7
7	-	-	32,1	49,0
8	-	-	25,1	57,2
9	-	-	41,0	68,2
10	-	-	24,0	52,2
Média	14,9	26,9	35,3	56,4
Desvio Padrão	5,4	13,2	8,7	17,3

Realizaram-se também análises variando o volume de ácido utilizado, a fim de se verificar a recuperação dos elementos de interesse em função de doses crescentes de ácido sulfúrico. Pode-se observar que aumentando a concentração de ácido aumenta-se quase que linearmente a recuperação de Al e Fe. Verifica-se que para um aumento de 10 a 15% da recuperação de Al e Fe, necessita-se praticamente duplicar a concentração de ácido sulfúrico. Esse incremento é bastante alto, de forma que afeta bastante a relação custo/benefício de recuperação de Al e Fe para fins como coagulante (Tabela 13 e Figura 8). Para a amostra 3, níveis de recuperação de 30,0% de Al e 39,1% de Fe foram obtidas com uma relação

estequiométrica Fe+Al:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1:1. Esses índices passaram para 62,7% de Al e 82% para uma relação estequiométrica Fe+Al:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1:8. Em termos práticos, para a relação 1:1 temos que para cada 1 kg de lodo calcinado a ser lixiviado seriam necessários aproximadamente 2,3 litros de solução de ácido sulfúrico 20%; já para a relação 1:8 para cada 1 kg de lodo calcinado seriam necessários aproximadamente 18 litros de solução de ácido sulfúrico 20%.

Tabela 13. Percentual de recuperação de Ferro e Alumínio no coagulante recuperado a partir do lodo calcinado, com variação do volume de ácido utilizado – referente à Amostra 3.

Volume de ácido utilizado	Amostra 3	
	% Al	% Fe
Estequiométrico	30,0	39,1
2 X Estequiométrico	40,4	51,7
4 X Estequiométrico	55,6	73,4
8 X Estequiométrico	62,7	82,0

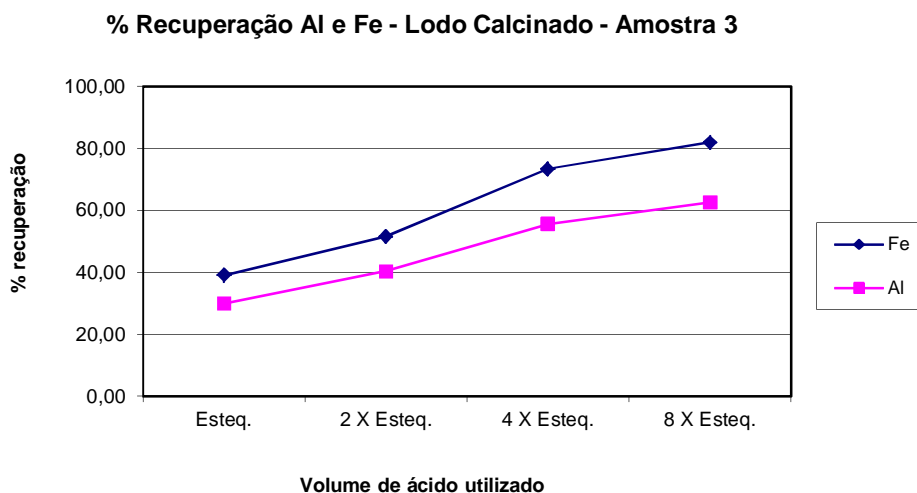


Figura 8. Percentual de recuperação de Fe e Al para o lodo calcinado em relação ao volume de ácido utilizado para a lixiviação, referente à amostra 3.

### 4.3 Características dos Lixiviados - Coagulantes

A Tabela 14 apresenta a composição química dos lixiviados obtidos a partir do lodo líquido e do lodo calcinado da Amostra 2, com uso de relação estequiométrica entre o volume de ácido utilizado e a massa de Al+Fe presentes na amostra. Pode-se observar que o lixiviado obtido a partir do lodo calcinado apresenta um maior teor de alumínio e ferro e uma menor quantidade de carbono orgânico.

Tabela 14. Caracterização dos lixiviados obtidos a partir dos lodos líquido e calcinado da Amostra 2:

Parâmetro	Lodo Líquido	Lodo Calcinado
Carbono Orgânico (mg/L)	838,1	77,6
Al (mg/L)	3462	11310
Ca (mg/L)	51,9	30,1
Pb (mg/L)	1,06	1,40
Cu (mg/L)	1,91	6,25
Cr (mg/L)	2,12	6,75
Fe (mg/L)	2242	6407
Mg (mg/L)	4,1	25,3
Mn (mg/L)	50,0	91,8
Ni (mg/L)	1,27	2,61
Zn (mg/L)	5,07	13,0
Si (mg/L)	1917,5	326,5
Sulfatos (mg/L)	19034	24063

A Tabela 15 apresenta as concentrações de Alumínio e Ferro (g/L e % m/V) nos lixiviados do lodo calcinado obtidos nas demais amostras em estudo, com uso da relação estequiométrica. Pode-se observar que o lixiviado apresentou concentrações de Al que variaram de 2,42 a 3,53% e de Fe que variaram de 1,19 a 2,56%. Esses valores estão abaixo do requerido para comercialização de coagulantes líquidos, onde se requer valores de aproximadamente 12 % em massa de Fe+Al por unidade de volume.

Tabela 15. Concentrações de Al e Fe nos coagulantes obtidos a partir da lixiviação das amostras de lodo calcinado.

Amostra	Concentração			
	Al		Fe	
	g/L	% m/V	g/L	% m/V
3	32,43	3,24	21,12	2,11
4	24,53	2,45	15,61	1,56
5	35,31	3,53	20,35	2,04
6	28,66	2,87	19,99	2,00
7	33,21	3,32	25,61	2,56
8	24,27	2,42	17,08	1,71
9	30,61	3,06	11,88	1,19
10	26,81	2,68	15,05	1,50
Média	29,48	2,95	18,34	1,83
Desvio Padrão	3,83	0,38	4,01	0,40

Assim, para que as concentrações das soluções obtidas apresentassem concentrações semelhantes aos coagulantes comerciais, lixiviados das amostras 1 e 2 foram submetidos a aquecimento em chapa (60°C), para a redução de volume e consequente aumento de concentração, para entre 10 e 12% de Fe+Al. Porém verificou-se a solidificação da amostra quando de seu resfriamento. Esse material (Figura 9) foi enviado para análise por difração de raios X, onde se verifica basicamente a presença de sulfato de alumínio hidratado, conforme resultados demonstrados nas Figuras 10 e 11.

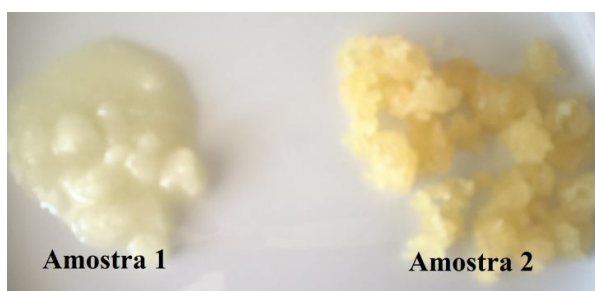


Figura 9. Imagem do lixiviado do lodo calcinado, após concentração por evaporação e solidificação – Amostras 1 e 2.

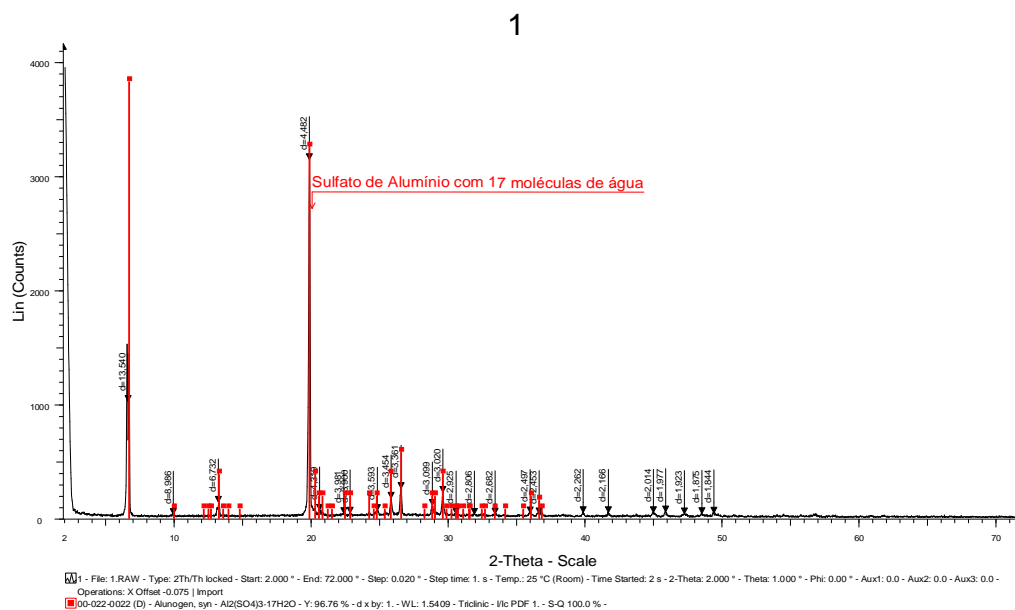


Figura 10. Difração de raios X para o coagulante obtido do lodo calcinado, após concentração e solidificação – Amostra 1.

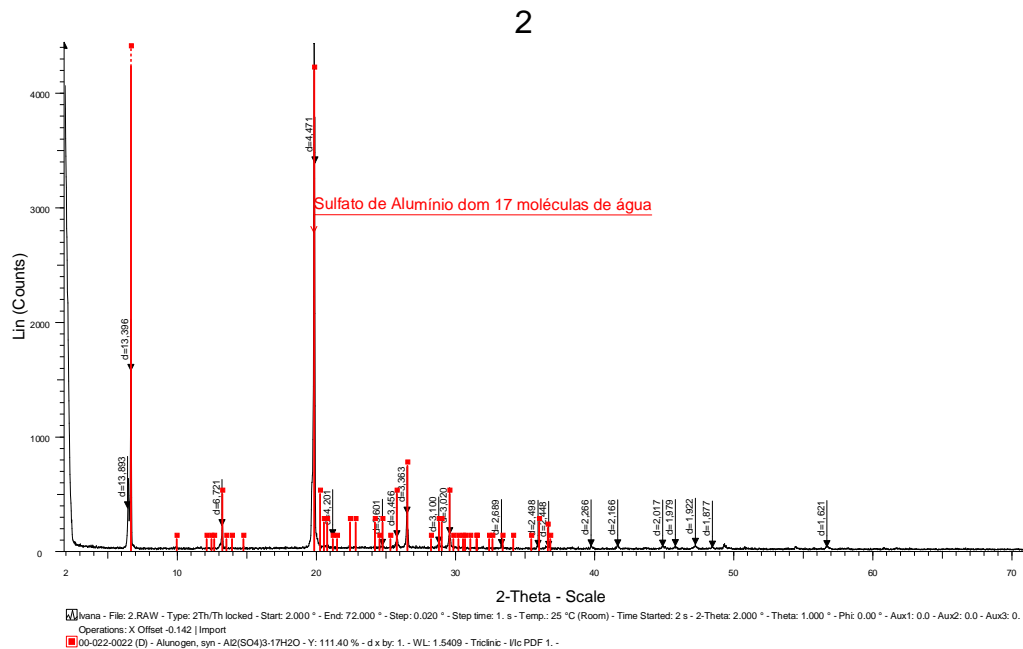


Figura 11. Difração de raios X para o coagulante obtido do lodo calcinado, após concentração e solidificação – Amostra 2.

Assim, optou-se por não mais buscar aumento de concentração do lixiviado através de evaporação, dando continuidade ao estudo com a solução conforme obtida no ensaio de lixiviação para realizar os testes de coagulação. A água bruta utilizada nos testes de jarro foi trazida da ETA em estudo.



#### 4.4 Ensaio de coagulação com coagulante recuperado e coagulante em uso na ETA em estudo

Foram realizados ensaios de coagulação utilizando-se o coagulante gerado pela acidificação do lodo calcinado da amostra 4, em paralelo com o coagulante utilizado atualmente na ETA. Realizou-se também um ensaio com o coagulante gerado a partir do lodo líquido. Porém, o coagulante produzido a partir do lodo líquido conferiu uma leve cor amarelada à água tratada (Figura 12), de forma que foi descartado para estudos mais detalhados. O coagulante produzido a partir do lodo calcinado promoveu uma água com imperceptível cor e turbidez.



Figura 12. Imagem mostrando o aspecto visual da água tratada pelos coagulantes gerados a partir do lodo líquido (a.) e lodo calcinado (b.).

As Figuras 13 e 14 mostram, respectivamente, um conjunto de imagens obtidas em Testes de Jarro do tratamento da água com o coagulante produzido a partir do lodo calcinado da amostra 4 e com o lodo tradicionalmente aplicado na ETA. Pode-se verificar que o comportamento durante a coagulação foi semelhante. O coagulante recuperado demonstrou ter caráter mais ácido do que o atualmente em uso e, conseqüentemente, foi necessário utilizar cerca de 50% a mais em volume da solução alcalina para elevar o pH para próximo de 7.

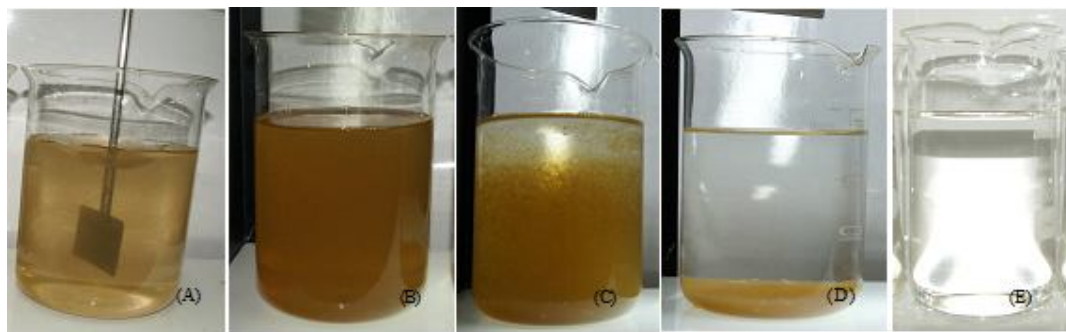


Figura 13. Teste de jarro realizado utilizando-se o coagulante obtido a partir do lodo calcinado da amostra 4: (A) amostra de água bruta; (B) dosagem do coagulante e acerto de pH; (C) coagulação e início de sedimentação; (D) sedimentação do lodo formado e (E) água clarificada.

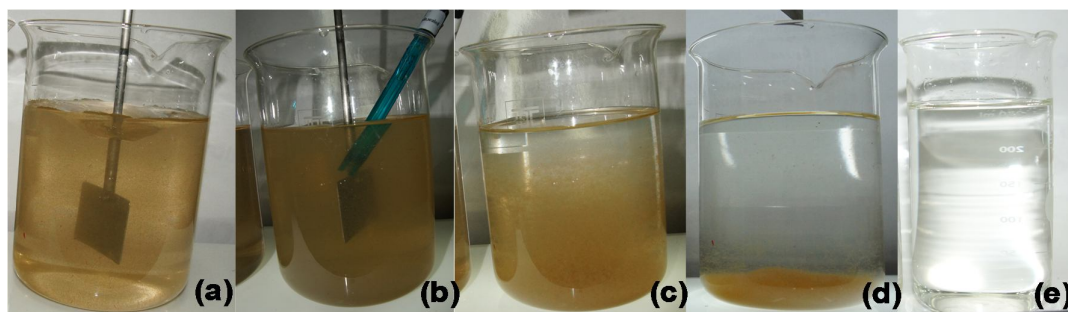


Figura 14. Teste de jarro realizado utilizando-se o coagulante em uso na ETA em estudo: (a) amostra de água bruta; (b) dosagem do coagulante e acerto de pH; (c) coagulação e início de sedimentação; (d) sedimentação do lodo formado e (e) água clarificada.

Os clarificados resultantes foram analisados de acordo com a Portaria 2914/2011, juntamente com uma amostra da água bruta. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados de análise de água para os parâmetros de consumo humano, segundo Portaria 2914/2011.

Parâmetros/Unidades	Resultados analíticos			Portaria 2914/11 - VMP
	Água Bruta	Água Tratada com Coagulante Corsan	Água Tratada com Coagulante Recuperado	
Al (mg/L)	0,396	0,0904	0,1207	0,2
Amônia (como NH <sub>3</sub> ) (mg/L)	0,15	1,79	0,44	1,5
Cloreto (mg/L)	17	18	17	250
Cor Aparente (uH)	94	6	< 5	15
1,2-Diclorobenzeno (mg/L)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
1,4-Diclorobenzeno (mg/L)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,03
Dureza (mg/L)	36	36	34	500
Etilbenzeno (mg/L)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2
Fe (mg/L)	1,91	< 0,0001	< 0,0001	0,3
Gosto (Intensidade)	Não Objetável	Não Objetável	Não Objetável	6
Odor (Intensidade)	Não Objetável	Não Objetável	Não Objetável	6
Mn (mg/L)	0,1985	0,0348	0,096	0,1
Monoclorobenzeno (mg/L)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,12
Na (mg/L)	20,4	150,1	153	200
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	126	450	559	1000
Sulfato (mg/L)	13	175	237	250
Sulfeto de Hidrogênio (mg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,1
Surfactantes (como LAS) (mg/L)	0,59	0,19	0,13	0,5
Tolueno (mg/L)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,17
Turbidez (NTU)	54	1,2	0,7	5
Zn (mg/L)	0,0449	0,0454	< 0,0001	5
Xilenos (mg/L)	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,3

Avaliando-se as características da água tratada com o coagulante produzido a partir do lodo calcinado da ETA em estudo, pode-se verificar que a água atendeu aos valores estabelecidos pela Portaria 2914/2011. Considerando-se esse ensaio, os resultados foram inclusive melhores do que os obtidos com o coagulante sulfato de alumínio em uso na ETA, porém, cabe assinalar que a concentração de manganês para a água tratada com o coagulante recuperado a partir do lodo calcinado da ETA em estudo apresentou-se próximo ao limite estabelecido pela referida portaria. Dessa forma, caberá analisar o comportamento da concentração do manganês, e dos demais metais, no caso da recuperação cíclica do coagulante a partir do lodo para reuso na própria ETA.

#### **4.5 Características do Lodo Residual**

Após a acidificação do lodo calcinado foi realizada análise do lodo remanescente. Pode-se observar que houve uma redução considerável dos valores dos metais presentes, quando comparado ao lodo original, como pode ser visto na Tabela 17.

Tabela 17. Análise elementar do resíduo do lodo calcinado após acidificação – referente à Amostra 2:

Parâmetro	Lodo Seco in natura	Resíduo lodo calcinado após acidificação
Carbono Orgânico (%)	6	< 0,1
N - TKN (%)	0,52	< 0,01
P (%)	0,27	0,07
K (%)	0,21	0,13
Ca (%)	0,15	0,16
Mg (%)	0,29	0,17
S (%)	0,25	5,8
Cu (mg/kg)	80	45
Zn (mg/kg)	144	122
Fe (%)	4,1	2,2
Mn (%)	0,13	0,0478
Na (mg/kg)	824	386
Cd (mg/kg)	< 0,2	< 0,2
Cr (mg/kg)	38	25
Ni (mg/kg)	43	24
Pb (mg/kg)	65	10
Al (%)	10	5,2
As (mg/kg)	< 2	< 2
Se (mg/kg)	< 4	< 4
Bo (mg/kg)	2	22

Verifica-se na análise elementar do lodo após ser calcinado e acidificado, comparando com o lodo inicial, uma redução em todos os parâmetros nessa amostra, com exceção do Boro. Verifica-se também que ainda há alumínio e ferro em quantidades consideráveis e que os percentuais de redução são coerentes com os percentuais de recuperação calculados a partir dos resultados obtidos no coagulante.

Para a classificação do lodo remanescente foram realizadas análises de acordo com a NBR 10004/2004. As Tabelas 18 e 19 demonstram os resultados das análises de lixiviação e solubilização para as amostras de lodo seco, após ser calcinado, acidificado e neutralizado, referentes à amostra 4.

Tabela 18. Resultados dos ensaios de lixiviação conforme NBR 10.005 (ABNT, 2004b) do lodo da ETA Corsan referente a amostra 4 com as seguintes etapas de preparação: secagem; secagem/calцинаção e secagem/calцинаção/acidificação/neutralização.

Parâmetro/ Unidade	Resíduo			Limites Máximos Anexo F da NBR 10.004
	Lodo Seco	Lodo Seco/Calcinado	Lodo Seco/Calcinado/Acidificado/Neutralizado	
As (mg/L)	ND	ND	ND	1
Ba (mg/L)	1,3	0,4	0,5	70
Cd (mg/L)	ND	ND	ND	0,5
Pb (mg/L)	ND	ND	ND	1
Cr total (mg/L)	ND	ND	ND	5
Hg (mg/L)	ND	ND	ND	0,1
Fluoreto (mg/L)	0,2	ND	0,3	150
Ag (mg/L)	ND	ND	ND	5
Se (mg/L)	ND	ND	ND	1

ND – não detectado

Tabela 19. Resultados dos ensaios de solubilização conforme NBR 10.006 (ABNT, 2004c) do lodo da ETA Corsan referente a amostra 4 com as seguintes etapas de preparação: secagem; secagem/calцинаção e secagem/calцинаção/acidificação/neutralização

Parâmetro / Unidade	Resíduo			Limites Máximos Anexo G da NBR 10.004
	Lodo Seco	Lodo Seco/Calcinado	Lodo Seco/Calcinado/Acidificado/Neutralizado	
Fenóis (mg/L)	ND	ND	ND	0,001
Hg (mg/L)	ND	ND	ND	0,001
As (mg/L)	ND	ND	ND	0,01
Ba (mg/L)	0,2	0,1	0,1	0,7
Cd (mg/L)	ND	ND	ND	0,005
Pb (mg/L)	ND	ND	ND	0,01
Cr total (mg/L)	ND	ND	ND	0,05
Al (mg/L)	<b>6,3</b>	0,1	ND	0,2
Fe (mg/L)	<b>9,6</b>	ND	ND	0,3
Mn (mg/L)	<b>12,7</b>	<b>5,9</b>	ND	0,1
Na (mg/L)	3,1	3,1	4,5	200
Zn (mg/L)	0,1	0,2	ND	5
Cu (mg/L)	ND	ND	ND	2
Ag (mg/L)	ND	ND	ND	0,05
Se (mg/L)	ND	ND	ND	0,01
Cianeto (mg/L)	ND	ND	ND	0,07
Fluoreto (mg/L)	0,3	ND	0,2	1,5
Nitrato (mg/L)	0,2	ND	0,9	10
Cloreto (mg/L)	14,9	6,2	17,9	250
Sulfato (mg/L)	115,3	195,8	<b>1261</b>	250
Surfactantes (mg/L)	ND	ND	ND	0,5

Pode-se verificar que os lodos, apesar das reduções nos parâmetros analisados, permanecem classificados como “classe II A – Não Inerte”; porém, para a amostra do lodo após ser calcinado, acidificado e neutralizado, apenas o parâmetro sulfato ficou acima do especificado no Anexo G da NBR 10.004 (ABNT, 2004a), fato esse que pode estar relacionado com uma baixa eficiência de retirada dos sulfatos formados no processo de lixiviação, em virtude de que no estudo foi realizada filtração direta, sem lavagem do lodo residual.



## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados da presente pesquisa pode-se concluir que:

- Dentre várias ETAs da Corsan, a ETA Canoas - Niterói é a que apresenta maior teor de Al na composição do lodo, sendo o metal de interesse para a reciclagem do material como coagulante.

- O lodo da ETA Canoas apresenta um teor de sólidos entre 9% e 13%. Esses sólidos apresentam uma concentração média de 11,2% alumínio e de 3,6% de ferro. Ocorre também a presença de outros metais, tais como chumbo, cobre, cromo, manganês, níquel e zinco.

- O processo de lixiviação ácida sobre o lodo úmido e seco proporcionou um índice de solubilização de sólidos de 16 e 25%, abaixo do esperado. Ainda, o processo liberou gás sulfídrico, o que inviabiliza o processo sem um tratamento adequado para os gases gerados.

- A lixiviação ácida do lodo calcinado mostrou-se mais adequada. O processo como um todo apresenta um potencial de redução da massa de lodo da ETA de aproximadamente 42 %.

- O lixiviado obtido a partir do lodo calcinado apresenta teor de alumínio entre 24,2 g/L (2,42% m/v) e 35,3 g/L (3,53% m/v) e de ferro entre 11,9 g/L (1,19% m/v) e 25,6 g/L (2,56% m/v), ainda baixos, se considerarmos que os coagulantes comercializados possuem concentrações de aproximadamente 10 à 12% (Fe + Al). Esse coagulante apresenta em sua composição, mesmo que em baixas concentrações, alguns metais indesejáveis como chumbo, cobre, cromo, manganês, níquel e zinco, também extraídos do lodo no processo de lixiviação.

- As recuperações de Fe e Al crescem com o aumento do volume de ácido utilizado na lixiviação, porém não se obtém crescimento na recuperação dos metais na mesma proporção.

- Testes de tratamento em água bruta, utilizando o coagulante recuperado, demonstram que o mesmo pode ser utilizado no tratamento de água para consumo humano, de acordo com as especificações da Portaria 2914/11.

- As concentrações de metais tóxicos no lodo residual após passar pelas etapas de calcinação, lixiviação e neutralização foram reduzidas substancialmente, melhorando suas

características para disposição, apesar de ainda ser classificado como resíduo “classe 2A - Não Inerte” pela presença de Sulfato acima dos limites permitidos pela NBR 10.004/2004 - Anexo G – Padrões para o ensaio de solubilização.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realização de análise química e de aproveitamento do sulfato de alumínio precipitado após realização das etapas de lixiviação e evaporação do extrato lixiviado.
- Estudo de propostas para o melhor uso/destinação para o lodo após acidificação/neutralização.
- Estudo da possibilidade de haver aumento na concentração de metais indesejáveis no coagulante e na água tratada, caso o processo seja implementado – ciclos de concentração.
- Estudo de viabilidade econômica para o processo em estudo.

## 7 REFERÊNCIAS

ANDREOLI, C. V. *et al.* Produção, composição e constituição de lodo de estação de tratamento de água. In: ANDREOLI, C.V (coord.). **Alternativas de Uso de Resíduos de Saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p.29-48.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:2004**: Resíduos Sólidos – Classificação. ABNT, 2004.

ATKINS, P.W. **Química Física**. 6. ed. Barcelona: Omega, 1999.

BISHOP, S.M. *et al.* Alternative Processes for Treatment of Water Plant Wastes. **Journal AWWA**, Denver, p.503-506, 1978, Jun.

BISHOP, S.M. *et al.* Testing of alum recovery for solids reduction and reuse. **Journal AWWA**, Denver, p.76-83, 1987, Jun.

BOAVENTURA, R.A.R. *et al.* Aluminum recovery from water treatment sludges. In: INTERNATIONAL CONFERENCE WATER SUPPLY AND WATER QUALITY, 4., 2000, Poland. **Anais...** Sept. 2000.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005 (Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011). 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <http://www.in.gov.br>. Acesso em: 9 mai. 2010.

BRASIL. Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em: <http://www.in.gov.br>. Acesso em: 12 nov. 2010.

BRASIL. Portaria no 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Disponível em: <http://www.in.gov.br>. Acesso em: 5 mar. 2012.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**. 2.ed. Londres: IWA Publishing, 2006.

CHAO, I. R. S., MORITA, D. M., FERRAZ, T. H. Remoção de fósforo de efluentes finais de tratamento biológico utilizando lodo de ETA. In: CONGRESO ENGENIERIA AMBIENTAL Y SANITARIA AIDIS, 30., 2006, Punta Del Est. **XXX CONGRESO ENGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL**, 2006. v.1.

CHIANG, K.Y. *et al.* Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks, **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p.76–82, 2009.

CHU, W. Dye Removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge, **Water Research**, v. 35, n.13, p. 3147–3152, 2001.

CORDEIRO, J.S. **Disposição, tratabilidade e reuso de lodos de estações de tratamento de água**. 1981. 155p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1981.

CORDEIRO, J.S. **O problema dos lodos gerados em decantadores de estações de tratamento de água**. 1993. 343p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1993.

CORDEIRO, J.S. Importância do tratamento e disposição adequada do lodo de estação de tratamento de água. In: REALI, M.A.P (coord.) **NOÇÕES GERAIS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. p.1-18.

CORNWELL, D.A. *et al.* Committee report: research needs for alum sludge discharge. **Journal AWWA - Research and Technology**, v.79, n.6, p.99-104, 1987.

CORNWELL, D.A., LEE, R.G. Waste Stream Recycling: Its Effects on Water Quality. **Journal AWWA**, EUA, v.86, n.11, Nov. 1994.

CORNWELL, D.A., MUTTER, R.N., VANDERMEYDEN, C. **Commercial Application and Marketing of Water Plant Residuals**. American Water Works Association Research Foundation, 1999.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE SANEAMENTO – **CORSAN**. Disponível em: <http://www.corsan.com.br/node/50>. Acesso em: 20 out. 2014.

COSTA, G.J., *et al.* A experiência da COPASA na operação da unidade de tratamento de resíduos (UTR) da ETA Rio Manso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2012, I-083.

DE JULIO, M., NOSLEN, M., OROSKI, F.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**, Paraná, v.1, n.1, Dez. 2009.

DEMATOS, M., *et al.* Redução do volume de lodo gerado em estações de tratamento de água – A proposta de recuperação do coagulante pelo processo de acidificação no sistema Rio Manso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa, **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001.

EATON, A.D. *et al.* **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th Ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

EL-DIDAMONY, H., KHALIL, K.A., HEIKAL, M. Physico-chemical and surface characteristics of some granulated slag-fired drinking water sludge composite cement pastes. **Housing and Building National Research Center Journal**, n.10, p.73–81, 2014.

FREITAS, J.G., 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 Ambiental**, v.10, n.2, Abr-Jun, p.137-145, 2005.

FULTON, G.P. Recover Alum to Reduce Waste – Disposal Costs. **Journal AWWA**, p.312-318, 1974.

GONÇALVES, R.F. Projeto de pesquisa realizado pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da UFES – **Programa Nacional de Pesquisa em Saneamento Básico (Prosab)**

da **Finep/CNPq** (edital 01/96), núcleo temático n.4: Subprojeto 2: Recuperação de coagulantes de lodos de ETAs para reutilização no tratamento de águas e efluentes, 1999

GUAN, X.H, CHEN, G.H., SHANG, C. Re-use of water treatment works sludge to enhance particulate pollutant removal from sewage, **Water Research**, v. 39, p. 3433–3440, 2005.

GUERRA, R.C. **Caracterização e Biodegradação de Lodo de Estações de Tratamento de Água para descarte em aterro sanitário**. 2005. 88p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas), Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.

GUIMARÃES, N.C., PÁDUA, V.L. Avaliação de parâmetros físico-químicos para recuperação de sulfato de alumínio dos resíduos gerados de uma estação de tratamento de água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2003, campo Grande. **Anais...** Rio de Janeiro, ABES, 2003.

HUANG, C.H., WANG, S.Y. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate, **Construction and Building Materials**, v.43, p.174–183, 2013.

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

KEELEY, J., JARVIS, P., JUDD, S.J. An economic assessment of coagulant recovery from water treatment residuals, **Desalination**, v.287, p.132–137, 2012.

KEELEY, J., SMITH, A.D., JUDD, S.J., JARVIS, P. Reuse of recovered coagulants in water treatment: an investigation on the effect coagulant purity has on treatment performance. **Separation and Purification Technology**, v.131, p.69–78, 2014.

KIZINIEVIC, O. *et al.* Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products. **Construction and Building Materials**, v.41, p.464–473, 2013.

MASSCHELEIN, W.J.; DEVLEMINCK, R.E.; GENOT, J. The feasibility of coagulant recycling by alkaline reaction of aluminium hydroxide sludges, **Water Resources**, v.19, n.11, p.1363-136, 1985.

METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4<sup>a</sup> ed., Boston: McGraw-Hill, 2003.

MONTEIRO, S.N., *et al.* Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic, **Construction and Building Materials**, v.22, p.1281–1287, 2008.

NAIR, A.T., AHAMMED, M.M. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater, **Journal of Cleaner Production**, xxx, p.1-10, 2013.

PETRUZELLI, D. *et al.* Coagulants Removal and Recovery from Water Clarifier Sludge. **Elsevier Science**, Grã Bretanha, v.34, n.07, p. 2177-2182, 2000.

PIGEON, P.E. *et al.* Recovery and reuse of iron coagulants in water treatment. **Journal AWWA**, Denver, p.397-403, Jul. 1978.

PIOTTO, Z.C. **Regeneração do Potencial de Coagulação de Lodos Químicos de Estações de Tratamento de Água para Reutilização no Tratamento Físico-Químico de Diferentes Tipos de Águas Residuárias**. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1995.

PIOTTO, Z.C. *et al.* Recuperação de Coagulantes de Lodos de Estações de Tratamento de Águas. In: REALI, M.A.P (coord.). **NOÇÕES GERAIS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DE LODOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA**. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. p.21-39.

QI, L. *et al.* Integration of immersed membrane ultrafiltration with the reuse of PAC and alum sludge (RPAS) process for drinking water treatment. **Desalination**, v.249, p.440–444, 2009.

RAUPP-PEREIRA, F. *et al.* Effects of potable water filtration sludge on the rheological behaviour of one-coat plastering mortars. **Journal of Materials Processing Technology**, v.190, p.12–17, 2007.

RAUPP-PEREIRA, F. *et al.* Potable water filtration sludge: Use as set retarder in one-coat plastering mortars. **Construction and Building Materials**, v.21, p.646–653, 2007.



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

REALI, M.A.P. **Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estações de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999.

RICHTER, C.A **Tratamento de Lodos de Estação de Tratamento de Água**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2001.

RODRÍGUEZ, N.H. *et al.* Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. **Cement and Concrete Research**, v.40, p.778–786, 2010.

RODRÍGUEZ, N.H. *et al.* Evaluation of spray-dried sludge from drinking water treatment plants as a prime material for clinker manufacture. **Cement & Concrete Composites**, v.33, p.267–275, 2011.

SALES, A., SOUZA, F.R. Concretes and mortars recycled with water treatment sludge and construction and demolition rubble. **Construction and Building Materials**, v.23, p.2362–2370, 2009.

SALES, A. *et al.* Lightweight composite concrete produced with water treatment sludge and sawdust: Thermal properties and potential application. **Construction and Building Materials**, v.24, p.2446–2453, 2010.

SALES, A., SOUZA, F.R., ALMEIDA, F.C.R. Mechanical properties of concrete produced with a composite of water treatment sludge and sawdust. **Construction and Building Materials**, v.25, p.2793–2798, 2011.

SENGUPTA, A.K.; SHI, B. Selective recovery from clarifier sludge. **Journal AWWA**, EUA, p.96- 103, Jan. 1992.

SISWOYO, E., MIHARA, Y., TANAKA, S. Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water. **Applied Clay Science**, v. 97–98, p.146–152, 2014.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**: Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd ed. New York: Willey-Interscience, 1996.

TEIXEIRA, S.R. *et al.* The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v.53, p.561–565, 2011.

TONY, M.A., ZHAO, Y.Q., TAYEB, A.M. Exploitation of fenton and fenton-like as alternative conditioners for alum sludge conditioning. **Journal of Environmental Sciences**, v.21, p.101-105, 2009.

VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**. 5.ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WANG, L.Y. *et al.* Utilization of alum sludge for producing aluminum hydroxide and layered double hydroxide. **Ceramics International**, v.40, p.15503–15514, 2014.

WEBER, P; TORRES, T.L. Estudo para caracterização quantitativa e qualitativa do lodo de estação de tratamento de água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Rio de Janeiro, ABES, 2007.

WESTERHOFF, G.P., DALY, M.P. Water treatment – plant waster disposal: part 2. **Journal AWWA**, Denver, p.379-385, Jun. 1974.

WOLFF, E., SCHWABE, W.K., CONCEIÇÃO, S.V. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. **Journal of Cleaner Production**, p.1-8, 2014.

XU, G.R. Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.663–669, 2009.

YEN, C.L., TSENG, D.H., LIN, T.T. Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. **Chemosphere**, v.84, p.220–226, 2011.

ZHAO, Y.Q. *et al.* Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v.46, p.278–283, 2011.